

Thermodynamik

Überkritisches Wasser als Lösungsmittel

Hermann Weingärtner* und Ernst Ulrich Franck

Stichwörter:

Lösungsmittelleigenschaften · Thermo-

physikalische Eigenschaften ·

Überkritische Fluide · Wasser ·

Wässrige Lösungen



Angewandte
Chemie

Wasser tritt nicht nur bei gewöhnlichen Temperaturen und niedrigen Drücken auf, sondern kann bei sehr hohen Temperaturen weit oberhalb seines kritischen Punkts bei 647 K vorliegen. Unter diesen überkritischen Bedingungen lässt sich Wasser kontinuierlich von gasförmigen zu flüssigkeitsähnlichen Dichten komprimieren. Die daraus resultierenden dichten überkritischen Phasen haben außergewöhnliche Eigenschaften, die durch Druck und Temperatur variiert werden können und die Grundlage innovativer Technologien bilden. Dieser Aufsatz beschreibt den derzeitigen Kenntnisstand über die wichtigsten Eigenschaften des überkritischen Wassers und seiner Gemische mit unpolaren, polaren und ionischen Stoffen sowie über die zugrunde liegenden molekularen Prozesse.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2731
2. Überkritisches Wasser	2733
3. Wässrige Gemische mit unpolaren Stoffen	2739
4. Elektrolytlösungen	2744
5. Zusammenfassung	2749

1. Einleitung

Wasser weist in vielerlei Hinsicht einzigartige Eigenschaften auf, die unter gewöhnlichen Bedingungen umfassend beschrieben sind. Wasser kann jedoch auch bei sehr hohen Temperaturen weit über seiner kritischen Temperatur von 647 K auftreten und wurde unter solchen Bedingungen auch untersucht. In diesem überkritischen Bereich ist Wasser durch Kompression kontinuierlich vom Gaszustand in Zustände mit flüssigkeitsähnlicher Dichte überführbar. Die resultierenden dichten überkritischen Phasen haben bemerkenswerte Eigenschaften, die sich von denjenigen des normalen Wassers stark unterscheiden.^[1,2] Überkritische wässrige Systeme werden oft mit einem der Geochemie entlehnten Begriff als „Hydrothermallösungen“ bezeichnet.

Untersuchungen der Dichteabhängigkeit tragen entscheidend zum Verständnis der Stoffeigenschaften von Fluiden bei, da solche Daten eine Unterscheidung zwischen temperatur- und volumenabhängigen Beiträgen ermöglichen.^[2] Um wesentliche Dichteänderungen zu erzielen, müssen jedoch Drücke bis zu mehreren hundert MPa angewendet werden. Beispielsweise ist ein Druck von 1 GPa erforderlich, um Wasser bei 773 K auf seine normale flüssige Dichte von 1 g cm^{-3} zu komprimieren. Unter diesen Bedingungen verhält sich Wasser sehr korrosiv. Experimente müssen daher bei hohen Temperaturen und Drücken in hoch korrosiven Systemen durchgeführt werden.

Während sich im hier interessierenden Zustandsbereich bei Temperatur- und Druckänderungen die molekularen und elektronischen Eigenschaften der meisten Stoffe nicht wesentlich ändern, reagieren Wasserstoffbrücken auf Temperatur- und Druckänderungen sehr empfindlich. Beispielsweise weist eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser bei hohen Temperaturen und Drücken auf einen Übergang von molekularen zu ionischen Zuständen hin.^[3,4] Zudem wurde bereits vor langer Zeit vorgeschlagen,^[5] dass unter hoher Kompression das Doppelminimum im Potential der Wasserstoffbrücke zu einem einfachen Minimum entarten sollte. Vor kurzem wurde tatsächlich eine Hochdruckmodifikation von Eis mit symmetrischen Wasserstoffbrücken entdeckt.^[6]

In vielen chemischen und technischen Anwendungen wird überkritisches Wasser als Lösungsmittel oder Arbeitsfluid eingesetzt.^[1] In Dampfkraftwerken tritt flüssiges Wasser bei Temperaturen bis zu über 600 K auf, und überhitzter Dampf kann Temperaturen bis zu über 900 K erreichen. Andere Anwendungen finden sich z.B. in der Erdgas- und Erdölge-winnung, hydrothermalen Kristallzüchtung und Hochtempe- raturelektrochemie.^[1] Die außergewöhnlichen Eigenschaften des überkritischen Wassers führen auch zur Suche nach technischen Anwendungen als ökologisch sauberes Lösungs-mittel für chemische Reaktionen.^[7] Durch Variation von Druck und Temperatur können Bedingungen erzielt werden, unter denen sich Wasser vollständig mit unpolaren Substanzen mischt, während gleichzeitig auch polare und ionische Stoffe in hohen Konzentrationen gelöst werden. Darüber hinaus bleibt die Viskosität selbst bei flüssigkeitsähnlichen Dichten niedrig, sodass Massentransport und diffusionskon-trollierte chemische Reaktionen beschleunigt werden. Tat-sächlich ist überkritisches Wasser als Lösungsmittel, Reaktant oder Katalysator an vielen interessanten Reaktionen wie Oxidationen, Pyrolysen oder Hydrolysen von organischen Stoffen beteiligt.^[7]

Die vielleicht faszinierendste Anwendung betrifft die oxidative Zersetzung von organischem Abfall im SCWO-Prozess (SCWO = supercritical water oxidation).^[8] Unter bestimmten Bedingungen sind organische Abfälle wie poly-chlorierte Biphenyle mit Wasser hoch mischbar. In Gegen-wart von Sauerstoff zersetzen sie sich zu Kohlendioxid, Wasser und einigen anderen niedermolekularen Verbindun-

[*] Prof. Dr. H. Weingärtner
Physikalische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4293
E-mail: hermann.weingaertner@ruhr-uni-bochum.de
Prof. Dr. E. U. Franck⁺
Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe
76128 Karlsruhe (Deutschland)

[+] Verstorben

gen. Durch sorgfältige Wahl von Druck und Temperatur kann auch eine partielle Oxidation – z. B. von Methan zu Methanol – erreicht werden.^[9] Da die dielektrische Konstante des Wassers mit zunehmender Dichte ansteigt, begünstigt ein hoher Druck die Bildung von polaren gegenüber unpolaren Oxidationsprodukten.

Ein besonders eindrucksvolles Phänomen ist die Flammezeugung in wässriger Umgebung unter überkritischen Bedingungen. Abbildung 1 zeigt eine solche Hydrothermal-



Abbildung 1. Durch das Saphirfenster eines Autoklaven beobachtete Hydrothermalflamme in einem überkritischen homogenen Gemisch von 70 Mol-% Wasser und 30 Mol-% Methan bei 100 MPa und einer Umgebungstemperatur von 713 K.^[8a] Von unten strömt über eine Düse Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von $3 \text{ mm}^3 \text{s}^{-1}$ ein. Die Höhe der Flamme beträgt ca. 3 mm. Der Gas-Trichter um die Flamme und oberhalb davon resultiert aus dem Aufwärtsfluss der Reaktionsprodukte höherer Temperatur und niedriger Dichte, die einen Schlierenkontrast ergeben. Es tritt keine Phasentrennung auf.

flamme in einer homogenen Mischung von Wasser und Methan, der über eine Düse Sauerstoff zugeführt wird.^[8a] In wässriger Umgebung liegt die spontane Zündtemperatur bei 673 K – beträchtlich unter denjenigen gasförmiger Sauerstoff-Methan-Mischungen. Solche Flammen konnten länger als

30 Minuten aufrechterhalten und spektroskopisch untersucht^[10] und modelliert^[11] werden.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Geochemie,^[12,13] da Wasser als Lösungsmittel an Hydrothermalreaktionen im Erdmantel mitwirkt. Typische Beispiele sind die Bildung, Ablagerung und Auflösung von Mineralien sowie die Bildung von Methan und von höheren Kohlenwasserstoffen des Erdöls. Im Erdmantel nimmt der Druck um 1 GPa pro 30 km Tiefe zu, sodass viele Geothermalsysteme Drücke über 100 MPa und Temperaturen über 500 K aufweisen. Noch extremere Bedingungen treten in den äußeren Planeten Neptun und Uranus auf. Diese enthalten zwischen der äußeren Atmosphäre und dem Kern eine dicke Schicht von „heißem Eis“.^[14] Im Labor konnten solche Zustände in Stoßwellen mit Drücken bis zu 180 GPa und Temperaturen bis zu 10000 K erzeugt werden.^[3] Unter diesen Bedingungen erreicht Wasser Dichten bis zu 4 g cm^{-3} , dem Vierfachen seiner normalen Dichte.

In den vergangenen Jahren wurden in der Charakterisierung von überkritischem Wasser und wässrigen Lösungen wesentliche Fortschritte erzielt. Gleichzeitig ist eine rasche Zunahme von Anwendungen zu verzeichnen. Neue experimentelle Techniken verschieben heute die experimentellen Grenzen zu extremen Drücken und Temperaturen, verbessern die Messgenauigkeit und erlauben die Untersuchung von bisher unzugänglichen makroskopischen und molekularen Eigenschaften. Theorie und Computersimulation ermöglichen ein besseres Verständnis der molekularen Grundlagen der Stoffeigenschaften.

Der vorliegende Aufsatz beschreibt diese für Technologien mit überkritischem Wasser zentralen Grundlagen. Um den Umfang in Grenzen zu halten, beschränkt sich die Diskussion im Wesentlichen auf *dichte* Phasen mit hohen Konzentrationen der gelösten Substanzen, wie sie bei zahlreichen chemischen Reaktionen in Natur, Labor und Technik auftreten. In der Literatur werden hauptsächlich verdünnte wässrige Lösungen mit Dichten in der Nähe der kritischen Dichte des reinen Wassers von 0.3 g cm^{-3} betrachtet.^[1] Der erste Übersichtsartikel über Lösungsmittelleigenschaften des überkritischen Wassers erschien 1961, als sich das Arbeitsgebiet noch in seinem Anfangsstadium befand.^[15] Für den historischen Hintergrund sei auf diesen älteren Artikel verwiesen.



Ernst Ulrich Franck, geboren 1920 in Hamburg, promovierte 1950 bei A. Eucken in Göttingen über Transporterscheinungen in Gasen. Aus diesen Anfängen und in Kontakt mit Göttinger Mineralogen, insbesondere mit C. W. Correns, entwickelte er sein Arbeitsgebiet, die Erforschung des überkritischen Zustands. Nach der Habilitation 1956 und einem Forschungsaufenthalt in Oak Ridge wurde er 1961 auf einen Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität Karlsruhe berufen, wo er bis 1988 tätig war. Er war Inhaber zahlreicher wissenschaftlicher Auszeichnungen und Mitglied mehrerer wissenschaftlicher Akademien. Ernst Ulrich Franck verstarb am 21. Dezember 2004. Ein Nachruf ist in Lit. [121] veröffentlicht.



Hermann Weingärtner, geboren 1948 in Offenburg, promovierte 1976 bei H. G. Hertz in Karlsruhe über kernmagnetische Resonanz an Elektrolytlösungen. Nach der Habilitation 1986 und mehreren Auslandsaufenthalten u. a. an der Australian National University in Canberra wurde er 1995 auf eine Professur für Physikalische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum berufen. Seine wissenschaftlichen Arbeiten befassen sich vor allem mit den thermophysikalischen Eigenschaften und Phasengleichgewichten von Fluiden.

2. Überkritisches Wasser

2.1. Phasendiagramm

Abbildung 2 zeigt das Phasendiagramm von Wasser in der Temperatur-Dichte-Projektion (T,ρ). Die eingezeichneten Isobaren kennzeichnen die zugehörigen Drücke. Bei 298 K

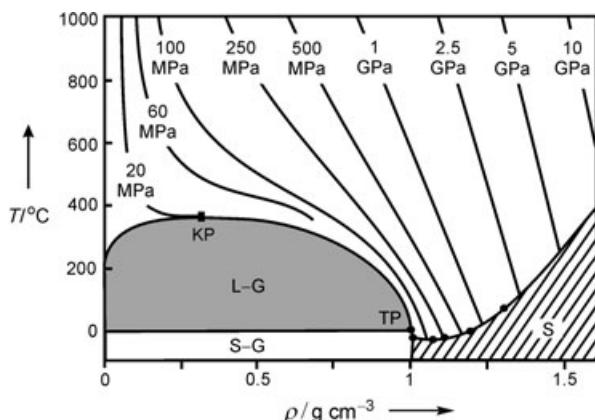


Abbildung 2. Temperatur-Dichte-Diagramm des Wassers mit Isobaren.^[23,24] Ausgefüllte Kreise kennzeichnen Diskontinuitäten in der Schmelzdruckkurve aufgrund von Übergängen zwischen Polymorphen des Eises. TP ist der Tripelpunkt (S-L-G) bei 273.15 K, KP der kritische Punkt des Flüssig-Gas-Gleichgewichts (L-G).

steht flüssiges Wasser mit einer Dichte von 0.997 g cm^{-3} mit Wasserdampf der Dichte $2 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ im Gleichgewicht. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte der flüssigen Phase ab, während die Dampfdichte zunimmt. Am kritischen Punkt werden die beiden Phasen identisch und der Meniskus zwischen ihnen verschwindet. Kritische Temperatur, kritischer Druck und kritische Dichte haben die Werte:^[16] $T_c = 647.1 \text{ K}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$ und $\rho_c = 0.322 \text{ g cm}^{-3}$. Typische Anwendungen betreffen den Bereich zwischen der kritischen Dichte und flüssigkeitsähnlichen Dichten bis zu 1 g cm^{-3} .

Der fluide Bereich wird durch die Schmelzdruckkurve begrenzt. Knicke in der Schmelzdruckkurve signalisieren Übergänge zwischen unterschiedlichen Modifikationen des Eises. Ausgehend vom Fest-flüssig-Gas-Tripelpunkt (S-L-G) bei 273.15 K, an dem gewöhnliches Eis I_h stabil ist, nimmt die Schmelztemperatur zunächst ab (S, L und G kennzeichnen die feste (solid), flüssige (liquid) bzw. gasförmige (gaseous) Phase). Bei 251 K und 220 MPa tritt eine neue Phase (Eis III) auf, und die Schmelzdruckkurve verläuft zu höheren Temperaturen. Es folgen weitere Polymorphe – Eis IV, V und VI – bevor bei 354.8 K und 2.17 GPa Eis VII stabil wird, das die einzige nachgewiesene Eismodifikation im Gleichgewicht mit überkritischem Wasser ist.

Bei hohen Temperaturen und hohen Drücken gestaltet sich der experimentelle Nachweis solcher Phasenübergänge äußerst schwierig. Große experimentelle Fortschritte wurden durch die Entwicklung der Diamantstempelzelle erzielt.^[17] Wie in Abbildung 3 schematisch gezeigt ist, wird dabei eine kleine Substanzmenge in der Bohrung einer Metallscheibe zwischen den flach geschliffenen Spitzen zweier Diamanten

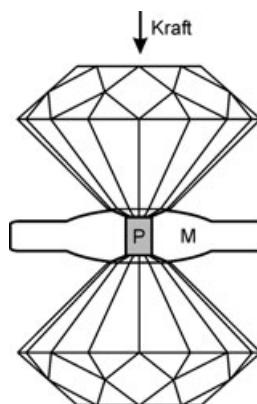


Abbildung 3. Prinzip der Diamantstempelzelle. Die Probe (P) in der Bohrung einer dünnen Metallscheibe (M) wird durch die flach geschliffenen Spitzen zweier Diamanten komprimiert.

eingeschlossen. Das kleine Probenvolumen ermöglicht die Erzeugung sehr hoher Drücke. Da Diamanten im optischen Bereich durchlässig sind, ist eine visuelle Beobachtung der Phasenübergänge möglich. Diamanten sind auch in vielen anderen in der Spektroskopie und Streuung angewendeten Spektralbereichen transparent. Der Druck wird gewöhnlich mithilfe von Änderungen im Fluoreszenzspektrum eines der Probe zugesetzten Rubins bestimmt. Vor kurzem wurden von Loubeyre und Mitarbeitern solche Experimente zur Bestimmung der Schmelzdruckkurve von Eis VII bei hohen Temperaturen eingesetzt.^[18] Bei der höchsten erzielten Temperatur, 751.5 K, beträgt der Schmelzdruck 13.1 GPa. Datensammlungen wie die weit verbreiteten Wasserdampftafeln^[19] beziehen sich auf eine ältere Arbeit,^[20] in der beinahe doppelt so hohe Schmelzdrücke gemessen wurden.

Die Fortsetzung der Schmelzdruckkurve zu höheren Temperaturen ist für geochemische Anwendungen von großem Interesse. Jedoch sind Extrapolationen spekulativ, da neue Eismodifikationen auftreten könnten. Heute können experimentell nicht erreichbare Zustände des Wassers durch molekulardynamische (MD) Simulationen erforscht werden, insbesondere wenn quantenmechanische Ab-initio-Verfahren eingesetzt werden. Solche Ab-initio-MD-Simulationen^[21] sagen eine weitere Eismodifikation im Gleichgewicht mit überkritischem Wasser voraus. In dieser „superionischen“ Phase tritt eine Sprungdiffusion der Protonen zwischen den beiden äquivalenten Positionen entlang der O-O-Achse auf. In den Simulationen wurde die Schmelzdruckkurve bis zu Bedingungen verfolgt, die im Inneren des Planeten Neptun herrschen. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass das „heile Eis“ im Inneren von Neptun eher in flüssiger als in fester Form vorliegen sollte.^[21]

2.2. P,V,T-Verhalten

Genaue P,V,T -Daten sind nicht nur von eigenständigem Interesse, sondern bilden eine wesentliche Voraussetzung für andere Untersuchungen. Während im Experiment meist Druck und Temperatur vorgegeben werden, ermöglicht eine

Darstellung als Funktion des Volumens und der Temperatur einen einfacheren Zugang zum Verständnis der Daten. Bei mäßigen Drücken können P,V,T -Daten mit statischen Techniken gemessen werden, in denen das Volumen des Wassers in einem Autoklaven bei vorgegebenen Werten von Temperatur und Druck bestimmt wird. Vor vielen Jahren wurden solche Experimente von Burnham et al.^[22] und Franck und Mitarbeitern^[23] bis zu 1273 K und 1 GPa durchgeführt. Die genannten Bedingungen bilden eine grundsätzliche Grenze für solche Experimente. Die Unsicherheit der gemessenen Dichten ist wahrscheinlich kleiner als 0.5 %. Da P,V,T -Daten in die Auswertungen vieler anderer Experimente eingehen, ist eine solch hohe Genauigkeit zwingend erforderlich.

Jenseits dieser Grenzen wurden P,V,T -Daten in „dynamischen Experimenten“ in Stoßwellen gemessen. Die Zustände nach einer Stoßwelle gehorchen der Hugoniot-Beziehung für die innere Energie [Gl. (1)], wobei der Index „0“ den Zustand vor Auslösung der Welle kennzeichnet.

$$U - U_0 = (P - P_0)(V - V_0)/2 \quad (1)$$

Annahmen über das Verhalten der thermodynamischen Funktionen ermöglichen die Transformation der gemessenen U,P,V -in P,V,T -Daten. Genauere Temperaturen können durch Analyse des Emissionsspektrums der Probe pyrometrisch ermittelt werden. Mit dieser Technik haben Nellis und Mitarbeiter P,V,T -Daten bis zu 80 GPa und 5200 K bestimmt.^[24]

Der Bereich zwischen 1 und 10 GPa, der weder von den statischen noch von den dynamischen Experimenten erfasst wird, ist von großem geochemischem Interesse. Gegenwärtig werden Versuche unternommen, diesen Bereich durch neuartige Experimente zu überbrücken. Der interessierende Druckbereich wird zwar durch die Diamantstempelzelle abgedeckt, jedoch lässt diese Technik keine direkte Bestimmung des Volumens zu. Kürzlich wurden jedoch P,V,T -Daten bis zu 5 GPa und 673 K indirekt durch Messung der Schallgeschwindigkeit bestimmt.^[25] Eine andere bemerkenswerte Methode nutzt synthetische Fluideinschlüsse. Diese werden durch Hydrothermalverfahren in zuwachsenden Bruchstellen in Quarz oder Korund erzeugt und behalten nach Abschreckung auf niedrige Temperaturen ihre ursprünglichen Eigenschaften bei. Mithilfe solcher Verfahren wurden P,V,T -Daten bis zu 1873 K und 8 GPa bestimmt.^[26] Es verbleiben zwischen diesen Datensätzen jedoch Diskrepanzen, sodass die P,V,T -Beziehung bei Drücken über 1 GPa noch nicht endgültig abgesichert ist.

2.3. Zustandsgleichungen

Das P,V,T -Verhalten von Fluiden wird gewöhnlich durch eine thermische Zustandsgleichung in der druckexpliziten Form $P(V,T)$ beschrieben. Geeignete Zustandsgleichungen sollten Phasengleichgewichte, P,V,T -Verhalten und andere thermodynamische Eigenschaften der homogenen Phase mit möglichst wenigen physikalisch signifikanten Parametern wiedergeben. Derzeit erfüllt keine auf molekularen Ansätzen basierende Zustandsgleichung diese Kriterien.

Im Prinzip können Simulationen mit MD- oder Monte-Carlo(MC)-Verfahren zwar die Zustandsgleichung liefern, jedoch sind diese für Anwendungen nicht genau genug. Darüber hinaus ist die Simulation des überkritischen Wassers besonders schwierig, da ihr Erfolg wesentlich von der genauen Kenntnis des Potentials der zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängt.^[27] Für Wasser ist eine große Zahl von Modellpotentialen bekannt, deren Parameter meist an Eigenschaften unter normalen Bedingungen angepasst sind. Die Parametrisierung hängt jedoch von Druck und Temperatur ab, sodass die bei Normalbedingungen gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf überkritische Bedingungen übertragbar sind.^[27] Zusätzlich erfordern die Besonderheiten der Wasserstoffbrücke in einigen Fällen Ab-initio-Verfahren.^[21]

Anwendungsorientierte Zustandsgleichungen basieren daher auf empirischen oder semiempirischen Ansätzen, die oft eine große Zahl von anzupassenden Parametern enthalten. Gerade diejenigen Eigenschaften, die bei Anwendungen im überkritischen Bereich besonders nützlich sind – d.h. der Übergang von gasförmigen zu flüssigkeitsähnlichen Zuständen –, erschweren die Modellierung. Aufgrund ihrer Einfachheit werden oft semiempirische, „kubische“ Zustandsgleichungen bevorzugt, die im Wesentlichen auf die populären Ansätze von van der Waals oder Redlich und Kwong zurückgehen.^[28] Weiterhin haben die Parameter kubischer Gleichungen eine gewisse physikalische Bedeutung, was Extrapolationen erleichtert. In der Literatur wurden viele Ansätze dieser Art für Fluide vorgeschlagen,^[1,28] ihre Anwendung auf überkritisches Wasser erweist sich jedoch oft als schwierig. Beispielsweise bleibt bei sehr hohen Drücken Wasser sehr viel kompressibler, als durch die typischen Repulsionsterme der semiempirischen Ansätze wiedergegeben werden kann.^[29] Zusätzlich wird die Entwicklung genauer Zustandsgleichungen durch das in Abschnitt 2.4 besprochene nichtanalytische Verhalten einiger Stoffeigenschaften in der Nähe von kritischen Punkten wesentlich erschwert.

Die zunehmende Leistungsfähigkeit moderner Computer begünstigt heute allgemeinere Ansätze, die alle thermodynamischen Eigenschaften in einer einzigen Gleichung für die Helmholtz-Energie $A(T,V)$ als Funktion von Temperatur und Volumen zusammenfassen. Thermodynamische Eigenschaften – einschließlich der P,V,T -Beziehung – folgen dann aus den partiellen Ableitungen von $A(T,V)$. Die „International Association for the Properties of Water and Steam“ (IAPWS), die die Forschung auf dem Gebiet der thermophysikalischen Eigenschaften des Wassers koordiniert, empfiehlt für genaue Berechnungen bis zu 1273 K und 1 GPa eine empirische Gleichung („IAPWS-95“) von Wagner und Pruss.^[16]

Es wäre interessant, die thermischen Zustandsgleichungen anderer einfacher wasserstoffverbrückter Fluide mit derjenigen des Wassers zu vergleichen. Vor kurzem wurde über P,V,T -Daten von Ammoniak^[30] ($T_c = 461$ K) und Fluorwasserstoff^[31] ($T_c = 406$ K) bei hohen Drücken und Temperaturen berichtet. Ein detaillierter Vergleich, der Besonderheiten des Wassers aufzeigen könnte, steht jedoch aus.

2.4. Kritische Anomalien

In der Nähe von kritischen Punkten weisen einige thermophysikalische Eigenschaften Divergenzen auf, die durch asymptotische Skalengesetze der Form von Gleichung (2) beschrieben werden.

$$X = X_0 \tau^\mu + \dots \quad \text{für } T \rightarrow T_c \quad (2)$$

$\tau = |T - T_c|/T_c$ kennzeichnet den Temperaturabstand vom kritischen Punkt, X_0 ist eine systemspezifische Amplitude, μ ein universeller kritischer Exponent.^[32]

Analytische Zustandsgleichungen können in jedem Punkt – auch am kritischen Punkt – in eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Solche Reihenentwicklungen am kritischen Punkt liefern kritische Exponenten für die verschiedenen Größen X , die durch ganze oder gebrochen rationale Zahlen gegeben sind. Beispielsweise genügt die Koexistenzkurve des Flüssig-Gas-Übergangs in Abbildung 2 einem Skalengesetz der Form von Gleichung (3).

$$\Delta\rho = \rho_L - \rho_G = B_0 \tau^\beta + \dots \quad (3)$$

Der Ordnungsparameter $\Delta\rho$ ist durch die Differenz der Dichten von Flüssigkeit (ρ_L) und Gas (ρ_G) gegeben. Jede analytische Zustandsgleichung sagt eine parabolische Koexistenzkurve mit einem kritischen Exponenten $\beta = 1/2$ vorher. Solche analytischen Ansätze werden als „klassische“ oder „Mean-Field“-Theorien bezeichnet. Der Ausdruck „Mean-Field“ spiegelt die Tatsache wider, dass molekulare Theorien immer dann zu analytischen Ausdrücken führen, wenn die Wechselwirkung eines Teilchens mit seinen Nachbarn durch das mittlere Feld der Nachbarn repräsentiert werden kann.

Die experimentell bestimmten irrationalen Werte der Exponenten weisen keine Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Mean-Field-Theorien auf, sondern zeigen ein nichtanalytisches Verhalten an,^[32] das durch das dreidimensionale Spin-1/2-Modell von Ising wiedergegeben wird.^[33] Dieses Modell wurde ursprünglich entwickelt, um durch Spin-Spin-Wechselwirkungen verursachte ferromagnetische Übergänge zu beschreiben. Es berücksichtigt nur die nächsten Nachbarn eines Teilchens und setzt kurzreichweite Wechselwirkungen, z.B. mit einer Abstandsabhängigkeit proportional zu r^{-6} , voraus. Die Theorie der Renormalisierungsgruppe erlaubt eine genaue Berechnung der Exponenten.^[33] Der vorhergesagte Exponent, $\beta = 0.326\dots$, wird durch genaue Messungen am Flüssig-Gas-Übergang bestätigt. Dieses Verhalten bedingt unter anderem, dass in der Nähe des kritischen Punkts die in Abbildung 2 gezeigte Koexistenzkurve näherungsweise kubisch ist und damit sehr viel flacher verläuft, als von analytischen Theorien vorhergesagt wird.

Heute ist weitgehend anerkannt, dass diese Anomalien zu beträchtlichen Defiziten traditioneller Zustandsgleichungen führen. Im günstigsten Fall treten sie nur in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes auf. Diese „schwachen Anomalien“ sind für chemische Prozesse von geringer Bedeutung, und ihre korrekte physikalische Beschreibung ist für anwendungsorientierte Fragestellungen nicht unbedingt erforder-

lich. Im schlimmsten Fall erstreckt sich das anomale Verhalten jedoch über weite Temperaturbereiche. Ein wichtiges Beispiel für eine „starke Anomalie“ ist die isobare Wärmekapazität C_p , die am kritischen Punkt unendlich groß wird. Noch 30 K oberhalb der kritischen Temperatur weist die isotherme Dichteabhängigkeit von C_p ein ausgeprägtes Maximum auf, an dem C_p eine Größenordnung über dem Wert liegt, der aus dem Verhalten weit entfernt vom kritischen Punkt extrapoliert wird.^[16, 19] Selbst vollständig empirische Ansätze wie die bereits erwähnte Zustandsgleichung IAPWS-95^[16] führen nichtanalytische Terme ein, um dieses Verhalten zu beschreiben. In Anwendungen ist der Bereich starker kritischer Fluktuationen sehr schwierig zu beherrschen, sodass dieses Zustandsgebiet meist vermieden wird.

Während die anomalen Phänomene in der Nähe der kritischen Temperatur heute theoretisch gut verstanden sind, sollte weiter entfernt ein Übergang von asymptotischem Ising-Verhalten zu Mean-Field-Verhalten auftreten. Dieses „Crossover“ bildet die wesentliche Ursache für die große Zahl von Anpassparametern bei genauen Zustandsgleichungen traditioneller Form. Die Suche nach einer geeigneten Beschreibung hat zu vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten Anlass gegeben. Heute sind ausfeilte „parametrische“ Crossover-Theorien für Fluide erhältlich,^[32] die auch auf Wasser angewendet wurden.^[34] „Parametrisch“ bedeutet, dass zur Interpolation zwischen Ising- und Mean-Field-Verhalten eine physikalisch plausible Funktion mit wenigen anpassbaren Parametern eingeführt wird. Verglichen mit konventionellen Zustandsgleichungen mit einer großen Zahl von Anpassparametern geben solche Crossover-Theorien experimentelle Daten mit ähnlicher Genauigkeit wieder. Jedoch sind sie schwieriger zu implementieren und benötigen längere Rechenzeiten. Vermutlich wird die zunehmende Leistungsfähigkeit von Rechnern Crossover-Theorien gegenüber empirischen Gleichungen auch im Hinblick auf Anwendungen begünstigen.

2.5. Autodissoziation

Für viele Anwendungen bildet das Dissoziationsgleichgewicht $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ eine Schlüsselgröße. Das Gleichgewicht wird durch die Gleichgewichtskonstante K [Gl. (4)] oder das Ionenprodukt K_w [Gl. (5)] beschrieben (a ist die Aktivität der jeweiligen Komponente).

$$K = \frac{a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad (4)$$

$$K_w = a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) \quad (5)$$

Bei Normalbedingungen sind die Konzentrationen der Ionen so klein, dass die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt werden. Die Gleichungen (4) und (5) werden oft mit H_3O^+ anstelle von H^+ formuliert, jedoch ist bei überkritischen Bedingungen diese Formulierung keineswegs zwingend.

Da geladene Teilchen auftreten, kann das Ionenprodukt mit elektrochemischen Methoden, z.B. elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, untersucht werden. Vor über dreißig

Jahren wurden solche Experimente von Holzapfel und Franck bis zu 1273 K und 1 GPa durchgeführt.^[4] In Stoßwellenexperimenten wurde diese Grenze später bis zu 180 GPa und 10000 K verschoben.^[3] Abbildung 4 zeigt die aus Tabellen

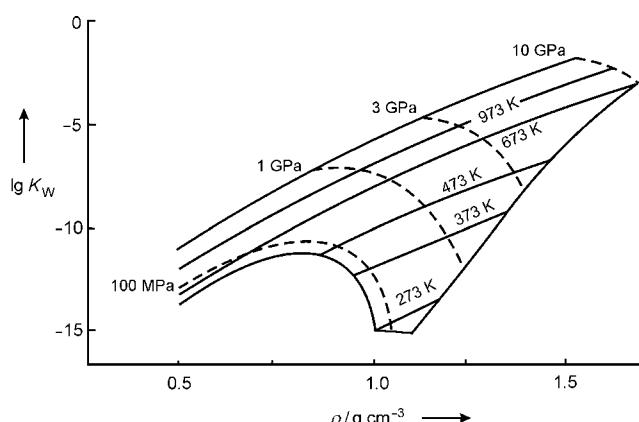


Abbildung 4. Ionenprodukt K_w des Wassers bei Temperaturen bis zu 1273 K und Dichten bis zu 1.5 g cm^{-3} .^[35]

von Marshall und Franck^[35] berechnete Temperatur- und Dichteabhängigkeit des Ionenprodukts. Bei Normalbedingungen ist $K_w = 1 \times 10^{-14}$, und die Protonenkonzentration hat den bekannten Wert von $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. K_w nimmt mit steigender Temperatur und steigender Dichte zu. Bei 1273 K und flüssigkeitsähnlicher Dichte ist K_w um mindestens sechs Größenordnungen größer als bei 298 K. Dieser Anstieg hat drastische Auswirkungen auf Hydrolyse- und Säure-Base-Gleichgewichte. Beispielsweise ist bei 773 K und 200 MPa die Gleichgewichtskonstante der Hydrolysereaktion $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{OH}^-$ um ca. neun Größenordnungen größer als bei Normalbedingungen, sodass die Hydrolyse der Alkalimetallhalogenide mit derjenigen der Acetate bei Normalbedingungen vergleichbar wird. Damit werden auch Korrosionsvorgänge stark beschleunigt.

Die zunehmende Ionisierung wird durch Stoßwellenexperimente bis zu 10000 K und 180 GPa bestätigt.^[3] Bei Temperaturen um 1000 K und Dichten um 2 g cm^{-3} strebt die elektrische Leitfähigkeit einem näherungsweise konstanten Wert von 30 Scm^{-1} zu, der mit den Leitfähigkeiten geschmolzener Hydroxide vergleichbar ist. Tatsächlich zeigen Raman-Spektren von Wasser in Stoßwellen eine Bande, die durch die Stretschwingung des OH^- -Ions verursacht wird.^[36] Bemerkenswerterweise wird jedoch keine dem H_3O^+ zuzuordnende Bande gefunden, was dahingehend interpretiert wurde,^[36] dass als Kation H^+ vorliegt. Die hoch leitenden Zustände sind auch für die Erklärung der hohen Magnetfelder der äußeren Planeten wesentlich.^[37] Bei den höchsten in den Stoßwellenexperimenten erzielten Temperaturen könnte man sich sogar in der Nähe des Übergangs zu metallischen Zuständen befinden, obwohl keine elektronischen Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen werden konnten.^[3] Nach Ab-initio-MD-Simulationen sollte sich bei 7000 K die Bandlücke bei Drücken von ungefähr 300 GPa schließen, wobei der Übergang im fluiden Zustandsbereich liegen sollte.^[21]

2.6. Transporteigenschaften

Da alle Transportkoeffizienten wesentlich von der Viskosität des Mediums abhängen, ist eine genaue Kenntnis der Viskosität des überkritischen Wassers unerlässlich. Abbildung 5 zeigt experimentelle Daten der Viskosität (η) bis zu

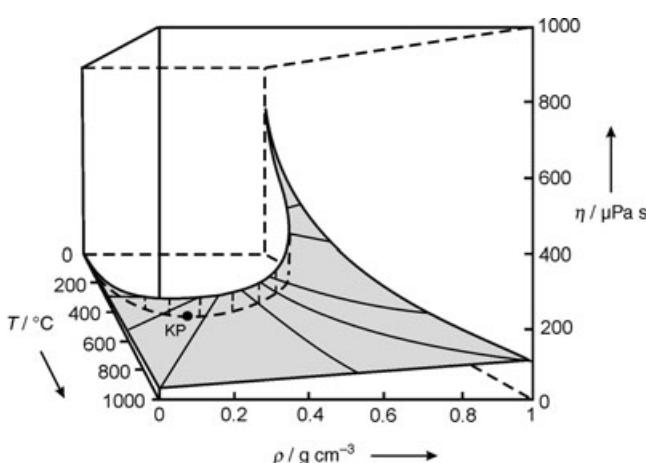


Abbildung 5. Viskosität η des Wassers bei Temperaturen bis zu 1273 K und Dichten bis zu 1 g cm^{-3} nach experimentellen Daten bis zu 823 K und 350 MPa,^[38] ergänzt durch plausible Extrapolationen zu höheren Temperaturen und experimentelle Daten bei niedrigen Drücken.^[19] Die Koexistenzkurve und der kritische Punkt (KP) sind auf der Grundfläche des Würfels dargestellt.

823 K und 350 MPa,^[38] ergänzt durch Daten im Niederdruckbereich^[19] und durch physikalisch plausible Extrapolationen bis zu 1273 K. Auf der Grundfläche des Würfels ist die Projektion der Flüssig-Gas-Koexistenzkurve abgebildet, die den Zweiphasenbereich kennzeichnet.

Bei Normalbedingungen unterscheiden sich die Viskositäten von Gasen und Flüssigkeiten ungefähr um zwei Größenordnungen. Bei konstanter Dichte nimmt η bei gasförmigen Dichten mit steigender Temperatur leicht zu, bei flüssigkeitsähnlichen Dichten dagegen merklich ab. Das Verhalten bei niedrigen Dichten spiegelt den Impulsübertrag durch Flugtransport wider und ist mit der kinetischen Theorie der Gase gut beschreibbar. Im Bereich hoher Dichten wird der Impuls durch molekulare Stöße übertragen. Dieser Mechanismus ist noch nicht in Einzelheiten verstanden. Dazwischen existiert ein weiter Bereich mit Dichten zwischen 0.6 und 0.9 g cm^{-3} , in dem η nur wenig von Temperatur und Dichte abhängt. In diesem Gebiet beträgt die Viskosität nur ein Zehntel derjenigen des normalen Wassers. Diese hohe Fluidität ist für chemische Prozesse attraktiv, da Massentransport und diffusionskontrollierte Reaktionen stark beschleunigt werden.

Die niedrige Viskosität spiegelt hohe molekulare Beweglichkeiten wider. Die mittlere quadratische Verschiebung $\langle r^2 \rangle$ eines Teilchens in der Zeit t wird durch den Selbstdiffusionskoeffizienten $D = \langle r^2 \rangle / 6t$ beschrieben. Bei Normalbedingungen ist $D \approx 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Bei 973 K und flüssigkeitsähnlicher Dichte ist $D \approx 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.^[39] Eine ähnliche Zunahme molekularer Bewegungen wurde in kernmagnet-

schen^[40] und dielektrischen^[41] Relaxationsexperimenten beobachtet, die beide Rotationsbewegungen der Moleküle widerspiegeln. Gleichzeitig ist die thermische Leitfähigkeit sehr hoch,^[19,42] sodass z. B. exotherme chemische Reaktionen leichter zu regeln sind.

Im Bereich dichter Zustände sind hydrodynamische Ansätze gut anwendbar, und der Selbstdiffusionskoeffizient eines Teilchens mit dem effektiven Radius r sollte der Stokes-Einstein-Beziehung gehorchen [Gl. (6); k_B ist die Boltzmann-Konstante].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (6)$$

Gleichung (6) beschreibt nicht nur die Selbstdiffusion des Wassers, sondern auch die Spurendiffusion darin gelöster Teilchen. Mit abnehmender Dichte gilt Gleichung (6) mindestens bis zur kritischen Dichte.^[39] Damit bleibt über weite Bereiche der Ausdruck $D\eta/T$ praktisch konstant, sodass Vorhersagen über die Diffusion gelöster Teilchen erleichtert werden. Im Grenzfall verdünnter Gase wird D proportional zum Verhältnis η/ρ von Viskosität und Dichte. Diese Abhängigkeit unterscheidet sich grundlegend von der Beziehung zwischen Diffusion und Viskosität in dichten Phasen.

Bei Anwendungen spielt die gegenseitige Diffusion – oft einfach als „Diffusion“ bezeichnet – eine weitaus wichtigere Rolle als die Selbstdiffusion. Der Koeffizient der gegenseitigen Diffusion, D_{12} , beschreibt den durch Konzentrationsgradienten in Gemischen verursachten Massentransport, der den Fickschen Gesetzen gehorcht. Am kritischen Punkt geht D_{12} gegen null – ein Phänomen, das als „critical slowing-down“ bezeichnet wird. In der bisher einzigen Untersuchung zur gegenseitigen Diffusion in überkritischen wässrigen Lösungen haben Buelow und Mitarbeiter am Beispiel von gelöstem NaNO_3 gezeigt, dass sich dieses Phänomen über große Bereiche auswirkt.^[43] Damit könnten diffusionskontrollierte Reaktionen in konzentrierten Lösungen wesentlich langsamer verlaufen, als üblicherweise angenommen wird. Es kann jedoch theoretisch streng gezeigt werden, dass dieses Phänomen bei unendlicher Verdünnung des Gelösten verschwinden muss, sodass es in verdünnten Lösungen wahrscheinlich vernachlässigbar ist.

2.7. Dielektrische Eigenschaften

Die als „dielektrische Konstante“ bezeichnete relative dielektrische Permittivität ϵ des Wassers bestimmt das Lösungsmittelverhalten und die Ionendissoziation der Salze, sodass die Kenntnis von ϵ für viele Anwendungen unabdingbar ist. Abbildung 6 zeigt die dielektrische Konstante bis zu 1273 K und 1 g cm^{-3} . Der Abbildung liegen experimentelle Daten bis zu 823 K und 500 MPa^[44] und Modellrechnungen für höhere Temperaturen^[45] zugrunde. ϵ nimmt mit steigender Temperatur ab und mit steigender Dichte zu. Der bekannte hohe Wert von $\epsilon \approx 80$ tritt nur in einem kleinen Bereich bei niedrigen Temperaturen auf. In einem ausgedehnten überkritischen Bereich nimmt ϵ bei hohen Dichten Werte zwischen 10 und 25 ein, die bei Normalbedingungen für dipolare

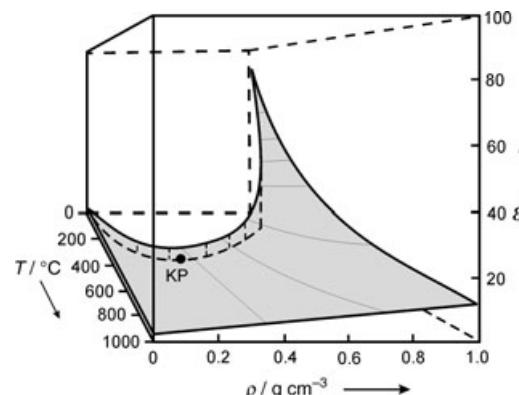


Abbildung 6. Dielektrische Konstante ϵ des Wassers bei Temperaturen bis zu 1273 K und Dichten bis zu 1 g cm^{-3} nach experimentellen Daten bis zu 823 K und 500 MPa^[44] und Modellrechnungen bis zu 1273 K.^[45] Die Koexistenzkurve und der kritische Punkt (KP) sind auf der Grundfläche des Würfels dargestellt.

Flüssigkeiten wie Acetonitril oder Aceton typisch sind. Diese Werte sind hoch genug, um Elektrolyte zu lösen und Ionendissoziation zu begünstigen, ermöglichen jedoch auch eine Mischbarkeit mit unpolaren Substanzen. Bei niedrigen Dichten nimmt ϵ und damit die Fähigkeit, Elektrolyte zu lösen und zu dissoziieren, sehr stark ab. Am kritischen Punkt ist $\epsilon \approx 6$.^[44]

Die hohen Werte von ϵ bei Normalbedingungen resultieren aus bevorzugten Dipolorientierungen in der Wasserstruktur. In der molekularen Theorie werden solche Dipolkorrelationen durch den Kirkwood-Faktor g_K beschrieben,^[46] der in modernen Formulierungen mit ϵ durch Gleichung (7) verknüpft ist.

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{\mu^2 g_K}{9\epsilon_0 kT} \left(\frac{N}{V} \right) \quad (7)$$

N/V ist die Teilchendichte der Dipole, μ das Dipolmoment des isolierten Moleküls und ϵ_∞ ein Hochfrequenzgrenzwert, der Polarisationen aufgrund von Elektronen- und Kernbewegungen berücksichtigt. ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums. Kirkwood-Faktoren $g_K \neq 1$ lassen auf bevorzugt parallele ($g_K > 1$) oder antiparallele ($g_K < 1$) Dipolorientierungen schließen.

Für Anwendungen wird eine genaue Repräsentation der dielektrischen Konstante über weite Temperatur- und Druckbereiche benötigt,^[47] die eine gewisse Extrapolation über den zugrunde liegenden Datenbereich ermöglichen sollte. Vor langer Zeit wurde vorgeschlagen, dass Modellierungen des Kirkwood-Faktors sich als einfacher erweisen könnten als Modellierungen der dielektrischen Konstanten selbst.^[15] Trotz dieser molekularen Bedeutung des Kirkwood-Faktors verwenden praktisch alle genauen Datenkorrelationen empirische Ansätze. Allerdings führen einige häufig verwendete Korrelationen bei hohen Drücken oder Temperaturen zu sehr unterschiedlichen Extrapolationen.^[48] Da Wasser bei hohen Temperaturen seine besonderen Eigenschaften verliert, scheint es günstiger zu sein, lösbare Modelle der statistischen Mechanik zur Extrapolation zu nutzen. Ein theoretischer Ansatz für Systeme aus dipolaren harten Kugeln scheint vielversprechend zu sein.^[45]

Aus wissenschaftlicher Sicht sind der Kirkwood-Faktor und die dielektrische Konstante wichtige Größen, um die Qualität von Theorien und Simulationen zu überprüfen. Darüber hinaus ist es naheliegend, g_K als globales Maß für die Wasserstruktur heranzuziehen.^[49] Eine physikalisch sinnvolle Berechnung von g_K anhand von Gleichung (7) stellt jedoch ein subtiles Problem dar.^[50] Zudem lassen Ergebnisse von Ab-initio-Simulationen vermuten, dass das elektrische Feld der umgebenden Teilchen zu einer Erhöhung des Dipolmoments eines wasserstoffverbrückten Moleküls führt, sodass μ beim Übergang vom Gaszustand in die dichte Phase zunimmt.^[51]

2.8. Wasserstoffbrücken und Wasserstruktur

Bei Normalbedingungen wird die Wasserstruktur durch ein dreidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrücken bestimmt. Bei molekularen Beschreibungen stellt sich daher die zentrale Frage, inwieweit diese Wasserstoffbrücken in überkritischen Phasen erhalten bleiben. Derartige Diskussionen erfordern zunächst ein Kriterium, das festlegt, wann benachbarte Moleküle als gebunden gewertet werden. In Simulationen werden Wasserstoffbrücken gewöhnlich über energetische oder strukturelle Eigenschaften der Teilchenpaare definiert. Experimentatoren ziehen meist operationelle Kriterien wie Frequenzverschiebungen in Spektren heran. Die verschiedenen Definitionen können zu sehr unterschiedlichen Abschätzungen der Zahl der Wasserstoffbrücken führen.^[27]

In der Schwingungsspektroskopie führt die Bildung von Wasserstoffbrücken zu Frequenzverschiebungen, Änderungen von Linienformen und zum Auftreten neuer Banden. Vor mehr als dreißig Jahren wurde über infrarotspektroskopische Untersuchungen des Wassers bis zu 823 K und 400 MPa berichtet,^[52] die später durch Raman-Experimente ergänzt wurden.^[53] Abbildung 7 zeigt Raman-Spektren der symmetrischen O-D-Streckschwingung in einer Lösung von 5 Mol-% D₂O in H₂O. Deuterierte Proben werden bevorzugt, da die antisymmetrische und die symmetrische O-D-Streckschwing-

ung bei unterschiedlichen Frequenzen auftreten, während die O-H-Banden beinahe zusammenfallen. Unterschiedliche wasserstoffverbrückte Zustände führen zu komplizierten multimodalen Spektren mit überlappenden Banden. Die spektrale Analyse setzt daher Modellannahmen voraus. Erhöht man bei flüssigkeitsähnlicher Dichte die Temperatur von 298 K auf 673 K, geht als hervorstechendes Phänomen die Bande bei 2450 cm⁻¹ kontinuierlich in eine Bande bei 2650 cm⁻¹ über. Wird bei konstanter Temperatur von 673 K die Dichte verringert, wandert diese Bande zu höheren Frequenzen und nähert sich dem Grenzwert des verdünnten Gases von 2727 cm⁻¹. Unabhängig von Einzelheiten der Spektralanalyse ist offensichtlich, dass in dichtem überkritischem Wasser – zumindest im betrachteten Temperaturbereich – Wasserstoffbrücken in beträchtlichem Ausmaß erhalten bleiben.

Eine andere seit langem etablierte Methode zum Nachweis von Wasserstoffbrücken ist die chemische Verschiebung des OH-Protons in der ¹H-NMR-Spektroskopie. Allerdings wurden erst 1997 solche Untersuchungen an überkritischem Wasser veröffentlicht.^[54] NMR-Spektren spiegeln Prozesse auf längeren Zeitskalen wider als Schwingungsspektren und bilden nur ein Mittel der unterschiedlichen Konfigurationen ab. Die Ergebnisse aus NMR- und Schwingungsspektroskopie sind konsistent.

Informationen über die Wasserstruktur und über Wasserstoffbrücken können auch aus Streuexperimenten erhalten werden. Neutronenstreuung erweist sich als besonders geeignet, da aus Experimenten an isotopisch substituierten Proben die Verteilungsfunktion der intermolekularen O-H-Abstände ermittelt werden kann. Jedoch sind schwierige Datenkorrekturen und ausgefeilte numerische Algorithmen nötig, um aus den primären Streudaten die O-H-Verteilungsfunktion zu ermitteln. Tatsächlich war die Interpretation der Neutronenstreuexperimente an überkritischem Wasser Gegenstand kontroverser Diskussionen. Eine Zusammenfassung ist in einem Artikel von Chialvo und Cummings zu finden.^[27] Hier sei nur darauf hingewiesen, dass – im Unterschied zur ursprünglichen Interpretation^[55] – die Ergebnisse der Neutronenstreuung mit der Existenz von Wasserstoffbrücken in dichtem überkritischem Wasser durchaus verträglich sind.^[56] Während die experimentellen Daten allein zu einer detaillierten Strukturbeschreibung bei weitem noch nicht ausreichen, sind heute durch ein Wechselspiel von Experiment und Simulation die hauptsächlichen Strukturmotive in überkritischem Wasser bekannt.^[27]

Zusammenfassend besteht heute kein Zweifel mehr, dass in überkritischem dichtem Wasser Wasserstoffbrücken vorhanden sind. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass in der Nähe der kritischen Temperatur die Energie der Wasserstoffbrücke immer noch wesentlich höher ist als die thermische Energie. Dabei treten wahrscheinlich bevorzugt Dimere und andere kleine Cluster auf.^[37] Die Eigenschaften von Wasserclustern sind theoretisch sehr gut verstanden.^[57] Die ausgedehnte Netzwerkstruktur, die für die einzigartigen Eigenschaften des flüssigen Wassers ausschlaggebend ist, geht in überkritischem Wasser verloren. Es verbleibt die Aufgabe, diese Kenntnisse in Modelle für thermophysikalische Eigenschaften umzusetzen.^[27]

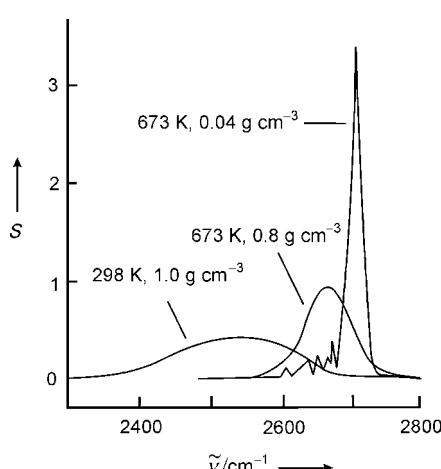


Abbildung 7. Isotope Raman-Spektren der symmetrischen O-D-Streckschwingung von 4.85 Mol-% D₂O in H₂O.^[53] S ist die Intensität, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl.

3. Wässrige Gemische mit unpolaren Stoffen

3.1. Allgemeine Topologie der Phasendiagramme

Nach einer Faustregel ist flüssiges Wasser ein gutes Lösungsmittel für Elektrolyte und hydrophile Substanzen, während unpolare Substanzen nur gering löslich sind. Dieses Verhalten hängt jedoch von Temperatur und Druck ab. Im überkritischen Bereich können Löslichkeiten durch Variation der Dichte und daher durch Druck verändert werden. Dies eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für den Einsatz von überkritischem Wasser als Lösungsmittel und Medium für chemische Reaktionen.

Wird eine Substanz in Wasser gelöst, verschiebt sich der kritische Punkt des Flüssig-Gas(L-G)-Gleichgewichts. Dies führt zu einer Linie kritischer Punkte, der so genannten kritischen Kurve. Zusätzlich können in Gemischen Flüssig-flüssig(L-L)-Gleichgewichte auftreten, die mit der kritischen Kurve des L-G-Gleichgewichts interferieren können. Eine vollständige Beschreibung dieses vielfältigen Verhaltens erfordert ein dreidimensionales Druck-Temperatur-Zusammensetzungs(P,T,x)-Diagramm, wobei die Zusammensetzung z.B. durch den Stoffmengenanteil x einer der Komponenten charakterisiert wird. Oft beschränkt man sich jedoch auf die Projektion dieses Diagramms in die P,T -Ebene. Eine Theorie von Konynenburg und Scott^[58] sagt sechs Topologien von Phasendiagrammen in dieser P,T -Projektion vorher. Obwohl dieses topologische Schema aus einer Analyse der Van-der-Waals-Gleichung für einfache Gemische hergeleitet wurde, ist es auch auf Phasengleichgewichte in wässrigen Systemen anwendbar.^[59] Abbildung 8 zeigt Topologien, die für die Beschreibung von überkritischen wässrigen Lösungen von besonderem Interesse sind.

Im einfachsten Fall tritt keine Flüssig-flüssig-Entmischung auf, oder sie erstreckt sich nicht in das kritische Gebiet des Flüssig-Gas-Übergangs. Die kritischen Punkte der

beiden reinen Flüssigkeiten, die die Endpunkte der Dampfdruckkurven bilden, sind dann durch eine kontinuierliche kritische Kurve verbunden. Sind die Reinstoffe unter allen Bedingungen vollständig mischbar, erhält man den in Abbildung 8 skizzierten Typ I des Phasendiagramms. Dieses Verhalten tritt auf, wenn die Moleküle der Reinstoffe von ähnlicher Größe und Polarität sind; Beispiele sind wässrige Gemische mit Ammoniak^[60] und polaren organischen Stoffen wie Ethanol oder Aceton.^[61]

Nimmt die Ähnlichkeit der Reinstoffe ab, entwickeln sich Flüssig-flüssig-Gleichgewichte. Solche Mischungslücken sind bekannte Phänomene wässriger Lösungen organischer Stoffe. Sie folgen hauptsächlich aus der hydrophoben Natur des Gelösten, die eine entropisch ungünstige Vermischung mit Wasser verursacht. Schneider und Mitarbeiter haben viele Flüssig-flüssig-Gleichgewichte und ihre Interferenz mit Flüssig-Gas-Gleichgewichten untersucht^[62] – in neuerer Zeit auch in Diamantstempelzellen bei Drücken bis zu 2 GPa und höher.^[63] Bei mäßiger Hydrophobie des Gelösten beschränken sich die Gleichgewichte auf niedrige Temperaturen. In diesem Fall ist im Phasendiagramm die Dreiphasenlinie L-L-G zu berücksichtigen, entlang derer die beiden flüssigen Phasen und die Gasphase sich im Gleichgewicht befinden. Zusätzlich treten eine oder mehrere kritische Kurven auf, die die Druckabhängigkeit der oberen und/oder unteren Entmischungstemperaturen des L-L-Gleichgewichts widerspiegeln. Dieses Verhalten wird in Abbildung 8 am Beispiel eines einfachen Systems des Typs II gezeigt. Das mögliche Phasenverhalten ist weitaus vielfältiger, als in Abbildung 8 dargestellt ist.^[59,62]

Die Mehrzahl der binären wässrigen Systeme weist jedoch eine unterbrochene kritische Kurve auf. Diese Unterbrechung ist für das Verständnis von Löslichkeiten in überkritischem Wasser von grundlegender Bedeutung. Im Folgenden sei angenommen, dass Wasser die schwerflüchtige Komponente des binären Gemisches bildet. Dieser Fall liegt u.a. bei wässrigen Lösungen anorganischer Gase und einfacher Kohlenwasserstoffe vor. In Abbildung 8 entspricht der kritische Punkt des Wassers dann demjenigen bei höheren Temperaturen und Drücken. Der umgekehrte Fall tritt z.B. in wässrigen Lösungen von Salzen und Mineralien auf und wird in Abschnitt 4.1 besprochen.

Die Unterbrechung der kritischen Kurve resultiert aus der Tatsache, dass zunehmende Unterschiede in der Natur der Komponenten das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht zu höheren Temperaturen verschieben. Schließlich interferiert die Dreiphasenlinie L-L-G mit der kritischen Kurve L-G des Flüssig-Gas-Gleichgewichts. Das Phasengleichgewicht des Typs II geht dann in andere Typen über, von denen hier nur der in Abbildung 8 gezeigte Typ III von Interesse ist. Wichtige Beispiele für Systeme vom Typ III sind Lösungen von unpolaren anorganischen Gasen und einfachen Kohlenwasserstoffen.

Im Phasendiagramm des Typs III beginnt am kritischen Punkt der unpolaren, flüchtigen Komponente eine kritische Kurve L-G. Wegen der niedrigen Löslichkeit von Wasser in unpolaren Medien bei niedrigen Drücken wird diese jedoch durch die Dreiphasenlinie L-L-G an einem „kritischen Endpunkt“ unterbrochen. Dieser Zweig der kritischen Kurve

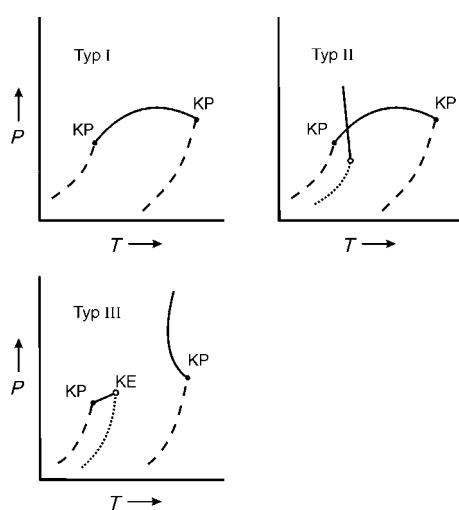


Abbildung 8. P,T -Projektionen der Phasendiagramme vom Typ I, II und III nach Scott und Konynenburg.^[58,59] Die Projektionen zeigen die kritische Kurve L-G (—), die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten (---) und die Dreiphasenlinie L-L-G (.....). KP kennzeichnet die kritischen Punkte der reinen Fluide, KE den kritischen Endpunkt.

beschreibt das Verhalten von Spuren von Wasser in unpolaren Medien und ist für Anwendungen kaum von Interesse. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf den zweiten Zweig bei hohen Drücken, der am kritischen Punkt des Wassers beginnt. Dieser Zweig verläuft in einigen Fällen direkt zu höheren Drücken und Temperaturen. Meist bewegt sich die kritische Kurve jedoch zunächst zu tieferen Temperaturen und durchläuft ein Temperaturminimum. In beiden Fällen tritt in gewissen Bereichen Phasentrennung sogar oberhalb der kritischen Temperatur des reinen Wassers auf. Da ein Fluid oberhalb seiner kritischen Temperatur oft in loser Form als „Gas“ bezeichnet wird, nennt man dieses Phasenverhalten gelegentlich „Gas-Gas-Gleichgewicht“ (G-G).^[59] Diese Bezeichnung ist jedoch etwas missverständlich, da die koexistierenden Phasen flüssigkeitsähnliche Dichten haben.

Abbildung 9 zeigt einen Ausschnitt aus dem resultierenden dreidimensionalen P, T, x -Diagramm. Die gestrichelten Linien entsprechen Isothermen und Isobaren, die schattierten

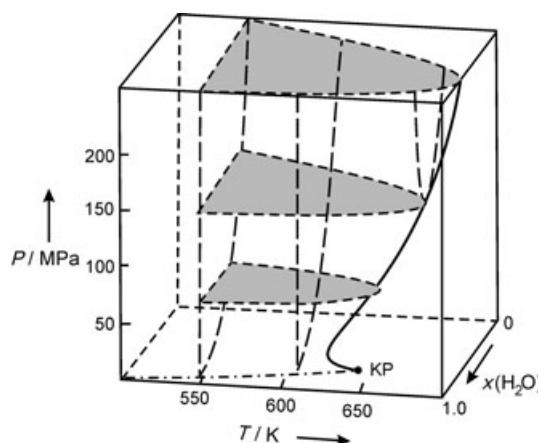


Abbildung 9. Schematisches Druck-Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm eines binären Gemisches von Wasser und einer flüchtigen Komponente mit Isothermen und Isobaren in der Umgebung des kritischen Punkts des reinen Wassers. $x(\text{H}_2\text{O})$ kennzeichnet den Stoffmen genanteil des Wassers. Die schattierte Fläche markiert das Zweiphasengebiet. Die kritische Kurve (—) verbindet die Maxima der Isothermen bzw. Isobaren und begrenzt das Zweiphasengebiet zu hohen Temperaturen. Die Abbildung zeigt zusätzlich die Dampfdruckkurve des reinen Wassers (---), die im kritischen Punkt KP endet.

Flächen kennzeichnen den Zweiphasenbereich für isobare Schnitte. Zu tiefen Temperaturen verbreitert sich der heterogene Bereich sehr schnell, sodass schließlich unpolare Substanzen in Wasser nur noch in Spuren löslich sind (und umgekehrt). Die Maxima der Isothermen bzw. Isobaren definieren die kritische Kurve. Auf der rechten Seite der kritischen Kurve sind die Komponenten bei allen Temperaturen und Drücken vollständig mischbar.

3.2. Die Löslichkeit unpolarer Stoffe

Die Löslichkeit unpolarer, chemisch nicht reaktiver anorganischer und organischer Gase in Wasser wurde vielfach mit synthetischen oder analytischen Verfahren untersucht.

Bei synthetischen Methoden wird ein Gemisch bekannter Zusammensetzung in den Autoklaven eingebracht und danach Druck und Temperatur systematisch variiert. In einfachen Fällen kann der Phasenübergang visuell beobachtet werden. Allgemeiner macht er sich z.B. durch Diskontinuitäten im P, T -Verhalten bemerkbar. Das synthetische Verfahren liefert nicht nur P, T, x -Daten, sondern kann auch eingesetzt werden, um volumetrische Daten im homogenen Bereich zu messen und damit die Zustandsgleichung zu ermitteln. Bei analytischen Methoden werden Proben der koexistierenden Phasen entnommen und deren Zusammensetzung analysiert. Die analytische Methode erweist sich vor allem im Bereich kleiner Konzentrationen als nützlich, liefert jedoch keine volumetrischen Daten.

Zur Bestimmung von Hochdruck-Hochtemperatur-Phasengleichgewichten wurde eine Vielzahl von Autoklavnen entwickelt. Abbildung 10 zeigt einen Autoklaven, der

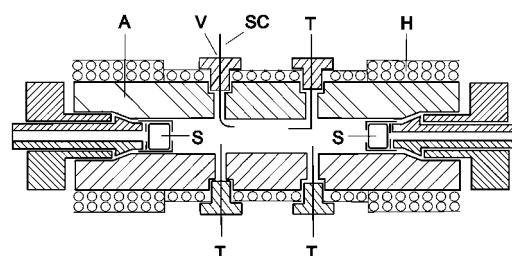


Abbildung 10. Autoklaven zur Bestimmung von Hochdruck-Hochtemperatur-Gleichgewichten durch synthetische oder analytische Verfahren.^[64] Der Autoklaven (A) aus einer korrosionsfesten Nickellegierung hat eine Länge von 30 cm, einen Außendurchmesser von 6 cm und einen Innendurchmesser von 2 cm. Die Beheizung durch drei voneinander unabhängige Heizmantel (H) wird durch drei Thermoelemente (T) geregelt. Mithilfe einer Edelstahlkapillare (SC) können über ein Mikronadelventil (nicht gezeigt) Proben entnommen werden. Die gleiche Verbindung (V) dient zur Befüllung des Autoklaven, zur Druckübertragung und zur Druckmessung. Die Probe kann magnetisch gerührt werden (nicht gezeigt).

sowohl analytische als auch synthetische Experimente ermöglicht.^[64] Der zylindrische Autoklaven (A) besteht aus einer korrosionsbeständigen Nickellegierung. An beiden Enden sind Saphirfenster (S) angebracht, die eine Beobachtung der Vorgänge im Innern ermöglichen. Auf der Außenseite befinden sich mehrere voneinander unabhängige Heizmantel (H). Die Temperatur wird mithilfe von drei Thermoelementen (T) geregelt. Eine Edelstahlkapillare (SC) ermöglicht die Probenentnahme über ein Nadelventil. Die gleiche Verbindung (C) dient zum Befüllen des Autoklaven, zur Druckübertragung und zur Druckmessung.

Abbildung 11 zeigt experimentell bestimmte kritische Kurven von wässrigen Lösungen unpolarer anorganischer und organischer Verbindungen. Die Strichelung gibt die Seite des heterogenen Zweiphasenbereichs an. Auf der Hochtemperaturseite sind die Systeme vollständig mischbar. Bei sehr hohen Drücken werden diese Kurven wahrscheinlich durch die Bildung fester Phasen unterbrochen. Kritische Kurven sind in vielen Anwendungsbereichen von Interesse. Bei technischen Prozessen geben sie die Grenzen an, jenseits

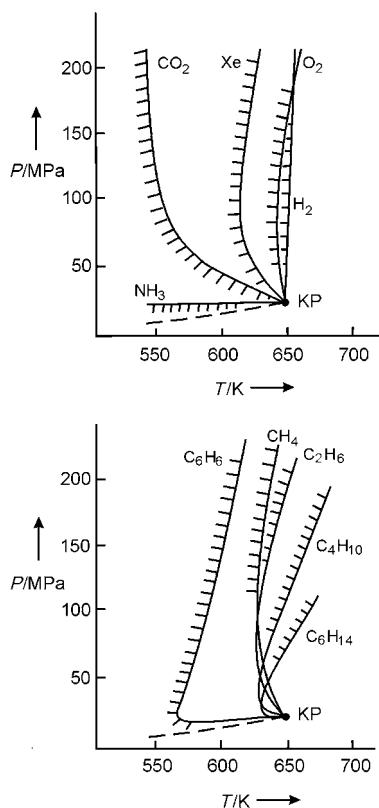


Abbildung 11. P, T -Projektion der kritischen Kurven wässriger Lösungen einfacher anorganischer und organischer Verbindungen in der Nähe des kritischen Punkts des reinen Wassers. Die Strichelung der Kurven gibt die Seite des Zweiphasenbereichs an. Zusätzlich ist im jeweils unteren Bereich der Diagramme die Dampfdruckkurve des reinen Wassers gezeigt (----), die im kritischen Punkt KP des reinen Wassers endet. Datenquellen sind im Text erwähnt.

erer chemische Reaktionen mit hohen Konzentrationen der Reaktanten in homogenen Phasen durchgeführt werden können. Die Mischbarkeit mit Gasen wie Methan oder Kohlendioxid ist in der Geochemie von großer Bedeutung.

Mit zunehmenden attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Komponenten verändert sich die Form der kritischen Kurven in systematischer Weise. Im Fall des kleinen, harten Heliumatoms beginnt die kritische Kurve am kritischen Punkt des Wassers mit einer positiven Steigung.^[65] Wasserstoff – ein kleines, hartes Molekül mit molekularem Quadrupolmoment – wird von Wasser ohne wesentliche Änderung in der kritischen Temperatur gelöst.^[66] Bei Sauerstoff und Stickstoff treten schwache Temperaturminima auf,^[64] die in Abbildung 11 praktisch zusammenfallen. Bei 298 K ist die Löslichkeit von Sauerstoff doppelt so hoch wie die von Stickstoff. Diese Selektivität geht bei hohen Temperaturen jedoch verloren. Im Falle stärkerer Wechselwirkungen werden ausgeprägte Minima durchlaufen. Beispiele sind die schweren Edelgase^[67] und die in Abbildung 11 gezeigten Homologen der *n*-Alkanreihe.^[68,69] Für CO_2 ^[70] und Benzol,^[71] die beide große molekulare Quadrupolmomente aufweisen, ist der homogene Bereich bereits sehr breit. Schließlich tritt bei polareren Stoffen keine Unterbrechung der kritischen Kurve mehr auf. In der Thermodynamik verdünnter überkriti-

tischer Lösungen spielen die Grenzsteigungen der kritischen Kurven am kritischen Punkt des Wassers eine Schlüsselrolle.^[72] Abbildung 11 zeigt jedoch, dass die linearen Abschnitte der Kurven sich nur über einen kleinen Bereich erstrecken und für die meisten hier interessierenden Anwendungen von geringer Bedeutung sind.

Für die Beschreibung von Hydrothermalsystemen sind Lösungen von CO_2 von besonderem Interesse. Ältere Arbeiten dazu wurden von Tödheide diskutiert.^[13] Einige Diskrepanzen in den publizierten kritischen Kurven wurden vor einiger Zeit in einer Untersuchung von Mather und Franck geklärt.^[70] CO_2 mischt sich vollständig mit Wasser bei Temperaturen, die mehr als 100 K unter der kritischen Temperatur des reinen Wassers liegen. Es wurde vielfach spekuliert, dass diese hohe Löslichkeit die Bildung und schrittweise Dissoziation von H_2CO_3 widerspiegelt. Thermodynamische und spektroskopische Daten sowie elektrische Leitfähigkeiten liefern keine Hinweise auf solche Assoziate.^[13,73] Eher scheint das hohe Quadrupolmoment von CO_2 der Schlüssel zum Verständnis der hohen Löslichkeit zu sein.

3.3. Kritische Anomalien

Auch im Falle fluider Gemische sind nichtklassische Phänomene von großem Interesse. Kritische Anomalien treten nicht nur bei Flüssig-Gas-Gleichgewichten sondern auch bei Flüssig-flüssig-Gleichgewichten auf. Untersuchungen kritischer Anomalien sind natürlich leichter an Flüssig-flüssig-Phasenübergängen durchzuführen, deren kritische Entmischungspunkte oft in der Nähe der Raumtemperatur liegen.^[59]

Die Skalengesetze für reine Flüssigkeiten gelten in analoger Form für Gemische. Insbesondere kann Gleichung (3) in der Form von Gleichung (8) auf Flüssig-flüssig-Koexistenzkurven angewendet werden.

$$\Delta\Phi = \Phi' - \Phi'' = B \tau^\beta + \dots \quad (8)$$

Der Ordnungsparameter $\Delta\Phi$ charakterisiert nun den Unterschied in der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen. Obwohl die Wahl der Konzentrationsvariablen ein heikles Problem darstellt, gibt es gute Argumente, dass die Differenz der Volumenbrüche $\Delta\Phi_1 = \Phi' - \Phi''$ des Gelösten in den beiden Phasen die geeignete Größe ist.^[32,74] Eine solche Analyse von Flüssig-flüssig-Koexistenzkurven ergibt ein Ising-Verhalten mit dem gleichen Exponenten $\beta \approx 0.326$, wie er für Flüssig-Gas-Gleichgewichte von Reinstoffen gefunden wird.^[74] Dies ist ein Beispiel für die Isomorphie der kritischen Anomalien von Reinstoffen und Gemischen.

Im vorliegenden Zusammenhang ist die wichtigste Konsequenz dieser Ergebnisse die Tatsache, dass starke Ising-typische Anomalien auch für überkritische wässrige Lösungen zu erwarten sind. Tatsächlich gibt es Ansätze für Zustandsgleichungen von Gemischen, die das asymptotische Ising-Verhalten berücksichtigen,^[75] jedoch fehlen Theorien in Analogie zur Crossover-Theorie für reines Wasser.^[34] Selbst wenn die Natur dieses Crossovers in Einzelheiten bekannt wäre, würde die Formulierung einer solchen globalen Zu-

standsgleichung als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung eine beträchtliche Herausforderung bleiben. Man vertraut daher darauf, dass klassische Zustandsgleichungen flexibel genug sind, um Beiträge kritischer Anomalien in den angepassten Parametern zu absorbieren.

3.4. Zustandsgleichungen

Da die Bestimmung experimenteller Daten sehr aufwändig ist, ist es wünschenswert, eine Zustandsgleichung zur Beschreibung der Phasengleichgewichte zu entwickeln. Die angestrebte Vorhersagekraft legt semiempirische Gleichungen mit Parametern von physikalischer Bedeutung nahe. In Analogie zu Reinstoffen würde die geeignete Form auf der Helmholtz-Energie $A(V,T,x)$ beruhen. Bisher gehen die Zustandsgleichungen jedoch üblicherweise von druckexpliziten Beziehungen der Form $P(V,T)$ für die Reinstoffe aus, die dann mithilfe von Mischungsregeln auf Gemische verallgemeinert werden.^[1] Die Integration solcher Gleichungen ermöglicht dann die Bestimmung von chemischen Potentialen, Fugazitäten oder Aktivitäten, die ihrerseits mithilfe bekannter thermodynamischer Bedingungen für die Phasenkoexistenz die Berechnung von Zwei- und Dreiphasenlinien erlauben.^[28]

Zur Beschreibung überkritischer Gemische wurden viele Zustandsgleichungen entwickelt,^[1] von denen jedoch nicht alle zur Beschreibung wässriger Systeme geeignet sind. Obwohl in überkritischen Zuständen die Besonderheiten von flüssigem Wasser von geringerer Relevanz sind, sind die Anforderungen an geeignete Gleichungen beträchtlich, da die Komponenten sehr unterschiedliche Polaritäten haben. Hier sei ein prototypisches Beispiel erläutert,^[76] das mit Erfolg zur Beschreibung von Phasendiagrammen und volumetrischen Eigenschaften des homogenen Bereichs eingesetzt wurde und einige Vorhersagekraft hat.^[68,76,77] Die Gleichung kombiniert den bekannten Carnahan-Starling-Ansatz für repulsive Wechselwirkungen^[78] mit einem Term für attraktive Wechselwirkungen, der auf den zusammensetzungsabhängigen Virialkoeffizienten B_x und C_x des Kastenpotentials beruht [Gl. (9)].

$$P = RT \frac{V_m^3 + V_m^2 \eta_x + V_m \eta_x^2 - \eta_x^3}{V_m (V_m - \eta_x)^3} + RT \frac{B_x}{V_m^2 - V_m C_x / B_x} \quad (9)$$

$\eta_x = (\pi/6) N_A \sigma_x^3$ beschreibt die Packungsdichte durch einen Kugeldurchmesser σ_x , der aus einer Mittelung der Durchmesser der Komponenten folgt. Für Wechselwirkungen zwischen Teilchen der gleichen Sorte ($i=j$) werden Durchmesser σ_{ij} und Tiefe ε_{ij} des Kastenpotentials aus kritischen Daten der Reinstoffe bestimmt. Parameter für Wechselwirkungen zwischen Teilchen unterschiedlicher Sorte ($i \neq j$) werden mithilfe der üblichen Mischungsregeln erhalten: Der Energieparameter folgt aus dem geometrischen Mittel $\varepsilon_{12} = \xi(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$, der Abstandsparameter aus dem arithmetischen Mittel $\sigma_{12} = \xi(\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$. Zur genauen Datenwiedergabe werden die Mischungsregeln üblicherweise durch anpassbare Parameter ξ und ζ modifiziert, was eine gewisse Empirie bedingt. In der Praxis haben ξ und ζ in homologen Reihen ähnliche Werte. Die eingeführten Näherungen beschränken diese Zustands-

gleichung – und viele ähnliche Gleichungen – auf hohe Temperaturen. Es existiert bisher keine Zustandsgleichung für wässrige Lösungen, die den gesamten Bereich von normalen zu überkritischen Bedingungen umspannt.

In der Literatur wurden viele andere Gleichungen vorgeschlagen. Als ein interessantes Beispiel sei hier ein Ansatz von Duan, Møller und Weare erwähnt,^[79] der für wässrige Mehrkomponentengemische experimentelle Daten bis zu 2 GPa und 2000 K wiedergibt.^[80] Als besonders interessantes Merkmal ist zu erwähnen, dass diese Gleichung u.a. anhand von Daten aus MD-Simulationen kalibriert wurde.

3.5. Homogene überkritische Lösungen

Die Kenntnis der makroskopischen und molekularen Eigenschaften homogener wässriger Lösungen von unpolaren Stoffen ist sowohl für Anwendungen als auch für das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Wasser und unpolaren Molekülen von grundlegendem Interesse. In Abschnitt 3.2 wurde bereits erwähnt, dass einige zur Beobachtung von Phasenübergängen eingesetzte experimentelle Methoden auch volumetrische Daten im homogenen Bereich liefern können. Daher enthalten viele Untersuchungen des Phasenverhaltens auch P, V, T, x -Daten.

Die Ergebnisse volumetrischer Untersuchungen werden üblicherweise als molare Exzessvolumina \bar{V}^E dargestellt, die Abweichungen von additivem Volumenverhalten bei Vermischung der Komponenten bei konstantem Druck und konstanter Temperatur beschreiben (der Querstrich über dem Symbol kennzeichnet molare Größen). Molare Exzessvolumina überkritischer wässriger Gemische mit unpolaren Stoffen sind positiv, d.h., es tritt bei Vermischung eine Volumenexpansion auf. In der Regel nehmen die Exzessvolumina zu hohen Drücken hin ab.

Ist \bar{V}^E bekannt, kann die molare Gibbssche Exzessenergie \bar{G}^E ausgehend von einem Referenzzustand durch Integration über den Druck bestimmt werden [Gl. (10)].

$$\bar{G}^E(T, P, x) = \bar{G}^E(T, P_{\text{ref}}, x) + \int_{P_{\text{ref}}}^P \bar{V}^E(T, P, x) dP \quad (10)$$

Partielle Ableitungen von \bar{G}^E nach P , T und x ermöglichen dann die Berechnung von chemischen Potentialen, Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten, die die Lage der chemischen Gleichgewichte und Phasengleichgewichte bestimmen. Wegen der ausgeprägten Abweichungen vom Idealverhalten ist die Berücksichtigung von Aktivitäts- oder Fugazitätskoeffizienten selbst für qualitative Modellierungen von chemischen Reaktionen und Phasengleichgewichten unerlässlich.

Im Prinzip unterscheiden sich die erforderlichen Berechnungen nicht wesentlich von den üblichen Auswertungen thermodynamischer Daten bei Normalbedingungen, für die eine Vielzahl von Ansätzen zur Modellierung der Gibbsschen Exzessenergie zur Verfügung steht.^[28] Es existieren jedoch Fallstricke in der Behandlung hochverdünnter Lösungen in der Nähe des kritischen Punkts des reinen Wassers, da in diesem Bereich einige Eigenschaften wie z.B. das chemische

Potential des Gelösten divergieren. Dies kann zu einem der Intuition widersprechenden Verhalten führen. Die Tragweite dieser subtilen Effekte wurde erst in jüngerer Zeit erkannt. Die Literatur enthält daher zahlreiche Fehlinterpretationen, in denen drastische Strukturänderungen in überkritischen Lösungen mit zunehmender Verdünnung postuliert werden. Die Probleme können durch eine geeignete Umformulierung der Theorie umgangen werden.^[72]

Beschränkt man sich auf konzentrierte Lösungen, in denen diese Probleme nicht auftreten, zeigt sich, dass die Gibbsschen Exzessenergien der Gemische mit unpolaren Stoffen stark positiv sind. Abbildung 12 zeigt als Beispiel

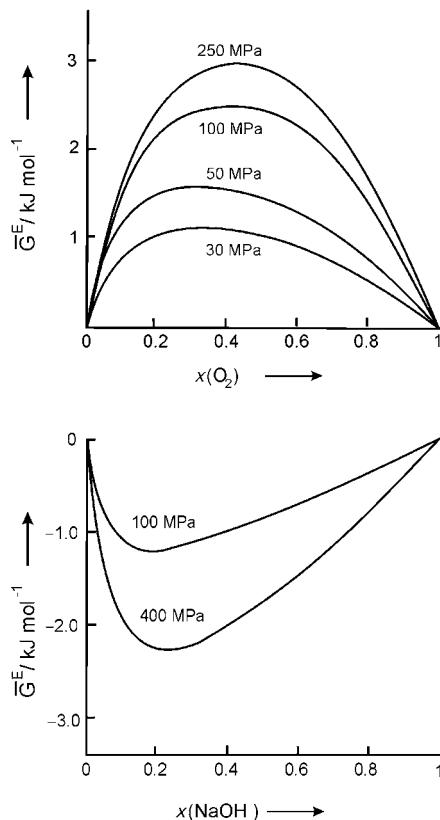


Abbildung 12. Molare Gibbssche Exzessenergien der Systeme $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (oben)^[64] und $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (unten)^[108] bei 673 K als Funktion der Stoffmengenanteile von O_2 und NaOH bei unterschiedlichen, in der Abbildung angegeben Drücken.

Ergebnisse für das System $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.^[64] Da die Exzessvolumina ebenfalls positiv sind, nehmen die Abweichungen vom Idealverhalten mit steigendem Druck zu. In den meisten Fällen sind die Werte von \bar{G}^E weitaus höher als für binäre Gemische unter Normalbedingungen. Die konventionelle Interpretation führt stark positive Abweichungen vom Idealverhalten auf ausgeprägte Selbstassoziation und Clusterbildung der Teilchen gleicher Sorte zurück.

Spektroskopische Daten, die Informationen über molekulare Clusterbildung liefern könnten, fehlen gänzlich. Einige wichtige Schlüsse können jedoch aus Daten für die Dielektrizitätskonstante von Benzol-Wasser-Gemischen gezogen werden.^[44b] Bei 200 MPa und 673 K entspricht die dielektri-

sche Konstante $\epsilon \approx 20$ der reinen Wassers den Konstanten vieler polarer Stoffe unter Normalbedingungen. Abbildung 13 zeigt, dass eine Zugabe von Benzol bei konstantem

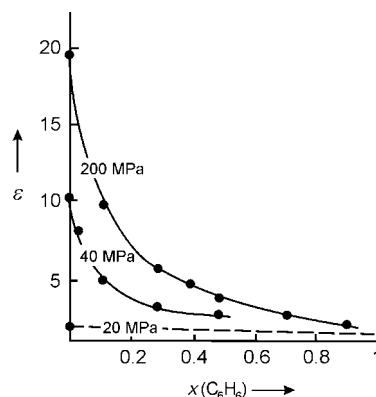


Abbildung 13. Abhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser-Benzol-Gemischen bei 673 K vom Gehalt an Benzol bei Drücken von 200 und 40 MPa. Die Kurve für 20 MPa ist aus diesen Daten sowie Daten für zusätzliche Drücke^[44b] extrapoliert. $x(\text{C}_6\text{H}_6)$ ist der Stoffmengenanteil des Benzols.

Druck zu einer raschen Abnahme von ϵ führt. Die ausgeprägte asymmetrische Form der Konzentrationsabhängigkeit bleibt auch bei niedrigeren Drücken erhalten, bis sich die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 20 MPa praktisch nicht mehr von derjenigen des Benzols unterscheidet. Goldman und Joslin^[81] haben eine auf einer Dichteexpansion der dielektrischen Konstanten basierende Theorie verwendet, um aus diesen Daten Informationen über molekulare Aggregate zu gewinnen.

3.6. Mehrkomponentengemische

Viele Systeme von chemischem, geochemischem oder anwendungstechnischem Interesse enthalten mehr als zwei Komponenten. Da in Vielkomponentensystemen die zur Charakterisierung benötigte Zahl von Datenpunkten stark ansteigt, gewinnen theoretische Beschreibungen zunehmend an Nutzen. Viele Zustandsgleichungen binärer Gemische können problemlos auf Mehrkomponentensysteme erweitert werden. In günstigen Fällen genügt die Kenntnis der Parameter der binären Randsysteme, um auch ternäre und höhere Mehrkomponentensysteme zu beschreiben. Beispiele sind Untersuchungen an den Systemen $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$,^[82] $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CO}_2$ ^[82] oder $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$.^[80] Aufgrund des Erfolgs solcher Ansätze können auch Modellierungen als zuverlässig gelten, denen wenige oder gar keine experimentellen Daten zugrunde liegen. Ein wichtiges Beispiel ist das Gemisch $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{O}_2$, das in unterschiedlichen Anwendungen – z. B. bei Prozessen in Düsentriebwerken – von Interesse ist. Abbildung 14 zeigt das berechnete Phasendiagramm bei 644 K.^[83] Die Seitenflächen des Prismas zeigen die heterogenen Gebiete der binären Systeme $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ und $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, für die einige experimentelle Daten vorhanden sind. Nach Festlegung der Parameter der binären Systeme

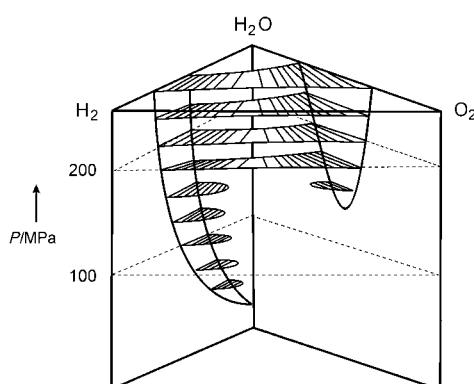


Abbildung 14. Berechnetes Druck-Zusammensetzung-Diagramm des ternären Systems $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ bei konstanter Temperatur von 643 K. Die Seitenflächen zeigen Zweiphasenlinien der binären Randsysteme $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ und $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, die an experimentelle Daten^[64, 66] angepasst sind. Innerhalb des Prismas sind berechnete Zweiphasengebiete der ternären Gemische gezeigt. (M. Neichel, E. U. Franck, unveröffentlichte Ergebnisse.)

können Eigenschaften wie z.B. Phasenlinien im ternären System berechnet werden, die Zuständen innerhalb des Prismas entsprechen.

Ein grundlegend anderes Verhalten wird beobachtet, wenn ein Salz als dritte Komponente eingesetzt wird. Die Zugabe von Salzen zu überkritischen wässrigen Lösungen führt zu Aussalzeffekten, die z.B. für die Mineralbildung in Hydrathermalssystemen von beträchtlichem Interesse sind. Abbildung 15 illustriert dieses Phänomen anhand von Daten

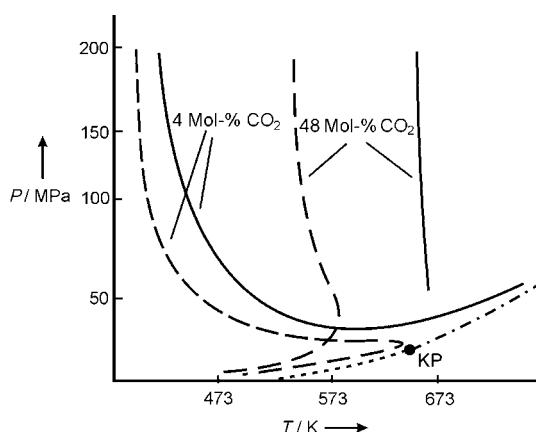


Abbildung 15. Phasengrenzkurven von binären $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gemischen mit 4 bzw. 48 Mol-% CO_2 (—) und ihre Verschiebung durch zugesetztes NaCl (---).^[84] Der Gehalt an NaCl relativ zu Wasser beträgt 6 Gew.-% NaCl . Zusätzlich sind die Dampfdruckkurve des reinen Wassers (----) und der Anfang der kritischen Linie des binären Systems $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (-----) gezeigt. KP ist der kritische Punkt des reinen Wassers.

für $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$.^[84] Die Abbildung zeigt experimentelle Phasengrenzlinien für wässrige Gemische mit 4 und 48 Mol-% CO_2 und ihre Verschiebung durch NaCl . Bei einem Gehalt von 48 Mol-% CO_2 führt die Zugabe von 6 Gew.-% NaCl (bezogen auf Wasser) zu einer Verbreiterung des

heterogenen Bereichs von 100 K. Noch stärkere Verschiebungen wurden für Methan beobachtet.^[85] Da solche Experimente extrem schwierig und zeitaufwändig sind, sind theoretische Modellierungen unerlässlich. Tatsächlich existieren einige vielversprechende Ergebnisse, z.B. für $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{NaCl}$ und $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$.^[86] Grundsätzlich werden solche Modellierungen durch fehlende Kenntnisse über Wechselwirkungen zwischen Salzen und unpolaren Substanzen erschwert. Es wird meist vorausgesetzt, dass die Löslichkeit von Salzen in unpolaren Fluiden vollständig vernachlässigbar ist.

Es ist offensichtlich, dass viele interessante Anwendungen überkritischer wässriger Lösungen im geochemischen Bereich zu finden sind.^[12, 13] Einige geologisch wichtige Hydrothermalssysteme enthalten bis zu zehn und mehr Komponenten bei genügend hohen Konzentrationen, um Phasenübergänge und thermodynamische Eigenschaften zu beeinflussen. Ein faszinierendes Beispiel für die Möglichkeiten moderner experimenteller Techniken und theoretischer Modellierungen sind Untersuchungen zur Bildung von Kohlenwasserstoffen im Erdmantel. Es wird allgemein angenommen, dass die Kohlenwasserstoffe des natürlichen Erdöls aus organischen Stoffen biologischen Ursprungs unter dem Druck darüber abgelagerter Sedimente entstehen. In jüngerer Zeit wurde über Beobachtungen berichtet, dass sich Methan in Hydrothermallösungen bei hohem Druck und hoher Temperatur in Gegenwart von CaCO_3 und FeO auch über einen abiogenen Mechanismus bildet.^[87] In der Folge haben Scott et al.^[88] diese Methanbildung durch In-situ-Raman-Spektroskopie in einer Diamantstempelzelle bei Drücken zwischen 5 und 11 GPa und Temperaturen zwischen 500 K und 1500 K verfolgt. Dieser Bereich schließt die im Erdmantel bei einer Tiefe von 30 km herrschende Bedingungen ein. Die Beobachtungen wurden durch Modellrechnungen bestätigt, wobei modifizierte Zustandsgleichungen eingesetzt wurden, die den chemischen Reaktionen Rechnung tragen.^[88] Die Ergebnisse zeigen, dass ein abiogener Mechanismus tatsächlich zum Methanhaushalt der Erde beitragen könnte. Auch scheint unter Hydrothermalbedingungen die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Methan möglich zu sein.

4. Elektrolytlösungen

4.1. Salzlöslichkeit

Coulomb-Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen sind stärker und von längerer Reichweite als Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Teilchen, was experimentell u.a. zu unerreichbar hohen kritischen Temperaturen der Salze führt. Anders als bei Nichtelektrolytsystemen ist Wasser damit viel leichter flüssig als das Gelöste. Sogar die normalen Schmelztemperaturen (S-L) und Tripelpunkttemperaturen (S-L-G) einfacher Salze liegen meist oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers, sodass in überkritischem Wasser Fest-flüssig-Gleichgewichte (S-L) zu berücksichtigen sind. Dies führt zu komplexen Phasendiagrammen, die oft mehr als eine feste Phase enthalten. Experimente sind daher meist auf den wasserreichen Bereich beschränkt.

Für viele Anwendungen genügt es zunächst, das grobe Phasenverhalten zu kennen. Dieses hängt hauptsächlich davon ab, ob die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung, d.h. die Dreiphasenlinie S-L-G, die kritische Kurve des Flüssig-Gas-Gleichgewichts schneidet (Typ 2) oder unbeeinflusst lässt (Typ 1).^[89] Im erstgenannten Fall sind die Salze in dichtem überkritischem Wasser praktisch unlöslich, im zweiten Fall sind sie löslich. Sogar Salze des Typs 1 fallen jedoch aus, wenn die Dichte des Wassers verringert wird. Anstelle Flüssig-flüssig-Gleichgewichten in nichtionischen Systemen sind also Flüssig-fest-Gleichgewichte für das Verhalten der kritischen Kurve entscheidend. Tabelle 1 ordnet einige wichtige Salze nach ihrem Verhalten. Die Gruppe löslicher Salze vom Typ 1 umfasst viele Alkalimetallhalogenide, Erdalkalimetallhalogenide und Hydroxide.^[89] Die Gruppe praktisch unlöslicher Salze vom Typ 2 schließt u.a. die Sulfate ein.

Tabelle 1: Klassifikation von Salzen nach ihrer Löslichkeit in überkritischem Wasser.^[89]

Typ 2 (unlöslich)	Typ 1 (löslich)
LiF, NaF	KF, RbF, CsF
CaF ₂ , BaF ₂	LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr
Li ₃ PO ₄ , Na ₃ PO ₄	CaCl ₂ , CaBr ₂ , CaI ₂
Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄	BaCl ₂ , BaBr ₂
MgSO ₄ , CaSO ₄	K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃
	K ₃ PO ₄
	Rb ₂ SO ₄

Das wichtigste Beispiel für ein lösliches Salz ist NaCl. Untersuchungen am System NaCl + H₂O wurden in einer Arbeit von Bischoff und Pitzer^[90] zusammengefasst und umfassend diskutiert. Heute ist aus Experimenten mit Fluid-einschlüssen die kritische Kurve bis ca. 1100 K bekannt.^[91] Dies entspricht einem Gehalt von 30 Gew.-% NaCl. Bei allen Zusammensetzungen verläuft die Dreiphasenlinie (S-L-G)^[92] genügend weit unterhalb dieser kritischen Kurve, dass eine Unterbrechung vermieden wird. Da auch keine Flüssig-flüssig-Entmischung auftritt, verläuft die kritische Kurve vermutlich kontinuierlich bis zum kritischen Punkt des reinen NaCl oberhalb von 3000 K. Faustregeln für Nichteletrolyte sagen eine Unterbrechung der kritischen Kurve vorher, wenn das Verhältnis der kritischen Temperaturen der Reinstoffe einen Wert von ca. 2–2.5 übersteigt.^[58,59] Für NaCl + H₂O beträgt dieses Verhältnis ungefähr 5. Elektrolytlösungen befolgen diese Regel offensichtlich nicht.

Als Beispiel für ein unlösliches Salz des Typs 2 zeigt Abbildung 16 die Dreiphasenlinie S-L-G von MgSO₄ als Funktion der Molalität des Salzes (Mol Gelöstes pro kg Wasser).^[93] Der Schlüssel zum Verständnis des Phasendiagramms liegt in einem negativen Temperaturkoeffizienten der Salzlöslichkeit bei hohen Temperaturen. Die Löslichkeit von MgSO₄ nimmt bei niedrigen Temperaturen mit steigender Temperatur zu, oberhalb von ungefähr 343 K jedoch ab. Dieses retrograde Verhalten bedingt, dass einige bei Raumtemperatur gut lösliche Salze bei hohen Temperaturen nur noch gering löslich sind, d.h., in dem in Abbildung 16

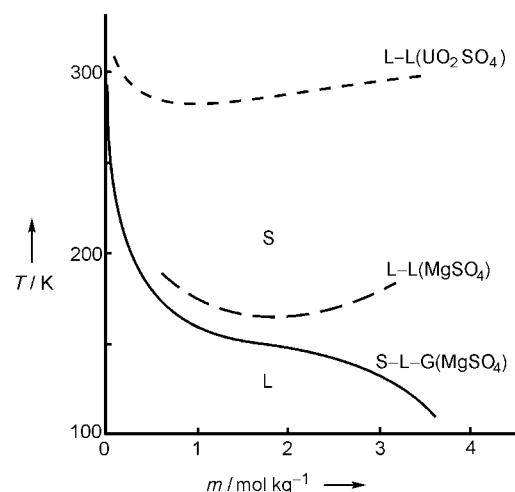


Abbildung 16: Dreiphasenlinie S-L-G von wässrigen Lösungen von MgSO₄ bei hohen Temperaturen (—). Der retrograde Verlauf bedingt, dass im gezeigten Temperaturintervall der feste Bereich (S) oberhalb des flüssigen Bereichs (L) liegt. Die Koexistenzkurve des Flüssig-flüssig-Phasengleichgewichts (---) ist aus Drucksprungexperimenten abgeschätzt.^[98] Die experimentell beobachtete Flüssig-flüssig-Koexistenzkurve von UO₂SO₄ + H₂O^[95] ist ebenfalls gezeigt (----).

gezeigten Ausschnitt des Phasendiagramms liegt der feste Zustandsbereich bei höheren Temperaturen als der flüssige Bereich. Salze wie Na₂SO₄ und Na₂CO₃ zeigen ebenfalls ein retrogrades Verhalten. Als Konsequenz unterbricht die Dreiphasenlinie die kritische Linie des Flüssig-Gas-Gleichgewichts an einem kritischen Endpunkt. Da am kritischen Endpunkt das Salz nur in Spuren vorhanden ist, ist dieser Punkt vom kritischen Punkt des reinen Wassers praktisch nicht unterscheidbar.

Viele derartige Untersuchungen wurden vor einem geochemischen Hintergrund durchgeführt,^[12,13] jedoch besteht eine beträchtliche Überlappung mit Systemen von chemischem und technischem Interesse. Geringe Löslichkeiten bilden z.B. eines der Hauptprobleme bei der technischen Realisierung von Oxidationen in überkritischem Wasser im SCWO-Prozess, da die gebildeten Salze den Reaktor und die Zuführungen blockieren können.^[94] Allerdings können sich die Eigenschaften entlang homologer Salzreihen ändern. Beispielsweise zeigt Tabelle 1, dass Na₂CO₃ in dichtem überkritischem Wasser nahezu unlöslich, K₂CO₃ jedoch gut löslich ist. Solche Einzelheiten werden z.B. wichtig, wenn ein saures Gemisch vor Einleiten in den Reaktor durch NaOH oder KOH neutralisiert werden muss. Natürlich müssen in solchen Überlegungen auch andere Eigenschaften wie die höhere Korrosivität von Kaliumsalzen einbezogen werden.

4.2. Flüssig-flüssig-Entmischung in Elektrolytlösungen

Im Prinzip können auch Flüssig-flüssig-Gleichgewichte zur Unterbrechung der kritischen Kurve führen. Es herrscht jedoch die weit verbreitete Meinung, dass in Elektrolytlösungen solche Flüssig-flüssig-Gleichgewichte nicht auftreten, da die Hydratation der Ionen einem Zerfall in zwei Phasen

entgegenwirkt. Tatsächlich ist schon lange bekannt, dass das System $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ oberhalb von 559 K in zwei flüssige Phasen zerfällt.^[95] Ursprünglich wurde dieses Verhalten Disproportionierungs- und Hydrolysereaktionen des Uranylions zugeschrieben. Heute ist klar, dass diese Entmischung eine grundlegende Eigenschaft wässriger Lösungen von Salzen mit mehrwertigen Ionen bei hohen Temperaturen ist, die jedoch meist durch den retrograden Verlauf der Dreiphasenlinie S-L-G unterdrückt wird.^[93, 96, 97]

Unterstützung für diese Annahme findet sich in Experimenten mit MgSO_4 , einem wichtigen Konstituenten vieler natürlicher Fluide. Eine Analyse thermodynamischer Daten sagt die Existenz einer Flüssig-flüssig-Mischungslücke oberhalb der retrograden Dreiphasenlinie S-L-G vorher.^[94] Abbildung 17 zeigt diese Entmischung in einer Diamantstempelzelle.

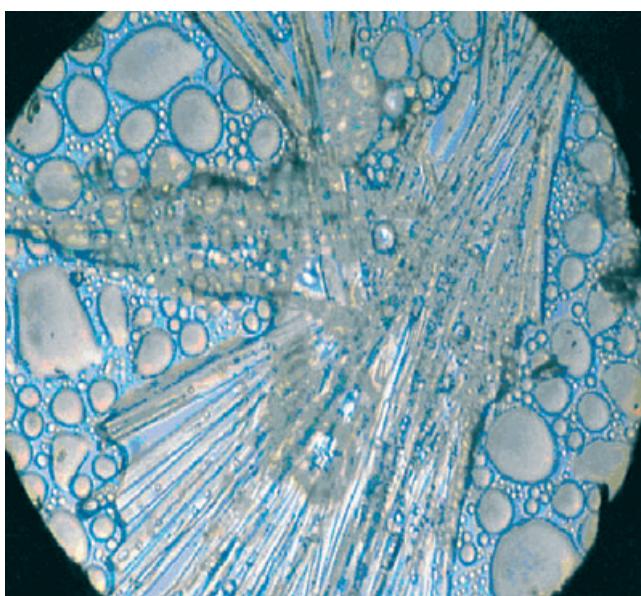


Abbildung 17. Flüssig-flüssig-Entmischung und nachfolgende Kristallisation in einer wässrigen Lösung von MgSO_4 nach einem Drucksprung um 0.5 GPa in einer Diamantstempelzelle bei 430 K. Die Flüssig-flüssig-Entmischung verläuft spontan und führt zur Tröpfchenbildung. Zusätzlich sind nadelförmige Kristalle zu sehen, deren Bildung langsamer verläuft. Der Durchmesser des Fensters beträgt ca. 1 mm.

pelzelle.^[98] Ein Drucksprung in der Nähe der Dreiphasenlinie S-L-G erzeugt eine spontane Flüssig-flüssig-Entmischung, die sich durch Tröpfchenbildung bemerkbar macht. Jedoch führt letztendlich der Übergang in die feste Phase zu einem stabileren Zustand, sodass auf längerer Zeitskala Kristallisation auftritt. Abbildung 16 zeigt eine Abschätzung der Flüssig-flüssig-Koexistenzkurve, die ungefähr 5–15 K über der retrograden Dreiphasenlinie S-L-G liegen sollte. Zum Vergleich ist die Koexistenzkurve von $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ gezeigt.

Aus anwendungsorientierter Sicht können solche Flüssig-flüssig-Gleichgewichte in Reaktoren sehr viel einfacher gehandhabt werden als die Bildung fester Phasen. Es sollte jedoch nicht übersehen werden, dass solche Phasentrennungen zu sehr konzentrierten, hoch korrosiven Lösungen führen können. Aus historischer Sicht haben die durch diese Pha-

sentrennung verursachten technischen und Korrosionsprobleme wesentlich zur Einstellung von Versuchen beigetragen, auf der Grundlage wässriger Lösungen von UO_2SO_4 einen homogenen Kernreaktor zu entwickeln.

Aus wissenschaftlicher Sicht sind Flüssig-flüssig-Phasentrennungen für das allgemeine Verständnis der Elektrolyte von großer Bedeutung und bilden wichtige Zielgrößen, um Elektrolyttheorien zu überprüfen.^[96, 97] Die Theorie zeigt, dass solche Gleichgewichte immer dann zu erwarten sind, wenn das Lösungsmittel eine niedrige dielektrische Konstante hat. Daher tritt dieses Phänomen nicht nur bei wässrigen Lösungen hoher Temperatur auf, sondern ist auch in einigen nichtwässrigen Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante bei Normalbedingungen zu beobachten.^[99] Unter Anwendung des bekannten Korrespondenzprinzips wurden solche nichtwässrigen Systeme genutzt, um schwer messbare Eigenschaften überkritischer wässriger Lösungen zu simulieren.^[97]

4.3. Kritische Anomalien von ionischen Fluiden

Weitere bemerkenswerte Unterschiede im Verhalten von ionischen und nichtionischen Systemen treten im nahkritischen Bereich auf. In Abschnitt 3.3 wurde erwähnt, dass sich binäre Gemische isomorph zu reinen Fluiden verhalten und ein Ising-typisches Verhalten zeigen sollten.^[74] Nach der Theorie der Renormalisierungsgruppe^[33] beruht die Universalität jedoch auf der kurzreichweiten Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Tatsächlich ist das Ising-Modell auf die $1/r^6$ -abhängigen Wechselwirkungen von Nichtelektrolytensystemen, nicht jedoch auf die $1/r$ -abhängigen Coulomb-Potentiale anwendbar.^[100] Die langreichweite Natur des Coulomb-Potentials könnte daher die Universalität der kritischen Phänomene verletzen und zu Mean-Field-Verhalten führen. Dieser Aspekt ist eine Herausforderung an die Theorie kritischer Phänomene sowie an experimentelle Untersuchungen^[100] und ist außerdem für praktische Anwendungen von Interesse,^[101] da bei einem Mean-Field-Verhalten viele der bei der Modellierung von Nichtelektrolyten auftretenden Probleme irrelevant wären.

Um die Fragestellung zu konkretisieren, ist ein Blick auf die kritischen Eigenschaften fluider Metalle hilfreich. Ältere Experimente an Alkalimetallen lassen tatsächlich auf Mean-Field-Verhalten schließen. Neuere und genauere Experimente für Alkalimetalle und Quecksilber durch Hensel und Mitarbeiter bestätigen jedoch eine Ising-artige Natur des kritischen Punkts.^[102] Eine Erklärung liefert die Tatsache, dass die Coulomb-Wechselwirkungen der ionischen Rümpfe durch die Elektronen zu genügend kurzen Reichweiten abgeschirmt werden, um Ising-Verhalten wiederherzustellen.^[102, 103]

In Elektrolytlösungen werden die „nackten“ Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen durch andere Ionen abgeschirmt. Dieses Phänomen ist als „Debye-Abschirmung“ bekannt. In der Debye-Hückel-Theorie verdünnter Elektrolytlösungen wird die Debye-Abschirmung durch das Konzept der Ionewolke berücksichtigt.^[104] Die Frage nach der Wirkung der Debye-Abschirmung auf kritische Phänomene hat

in den letzten Jahren zu umfangreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen geführt, die in einem Übersichtsartikel von Weingärtner und Schröer ausführlich dokumentiert sind.^[98] Aus theoretischer Sicht existiert noch keine eindeutige Lösung des Problems, da sich für hinreichend realistische Modelle eines ionischen Fluids eine auf der Renormalisierungsgruppe beruhende Analyse bisher als un durchführbar erwiesen hat. Experimentelle Daten für überkritische wässrige Lösungen von NaCl scheinen auf ein Mean-Field-Verhalten hinzuweisen.^[101]

Modelle auf der Basis korrespondierender Zustände schlagen vor, Flüssig-flüssig-Gleichgewichte in nichtwässrigen Elektrolytlösungen als Modellsysteme zur Simulation des kritischen Verhaltens von überkritischen wässrigen Systemen heranzuziehen. Durch geschickte Wahl von Salz und Lösungsmittel können kritische Punkte in der Nähe der Raumtemperatur erzeugt werden.^[99] Ein ausgiebig untersuchtes Modellsystem ist Tetra-*n*-butylammoniumpikrat + *n*-Dodecanol mit einer oberen kritischen Temperatur von 336 K.^[96,101,105] Mit Bezug auf die Form der Koexistenzkurve ist wiederum zwischen den Exponenten $\beta = 1/2$ für Mean-Field-Verhalten und $\beta = 0.326$ für Ising-Verhalten zu unterscheiden. Die in Abbildung 18 gezeigte Koexistenzkurve ist im asymptotischen Bereich näherungsweise kubisch.^[105] Zum Vergleich ist eine parabolische Kurve gezeigt.

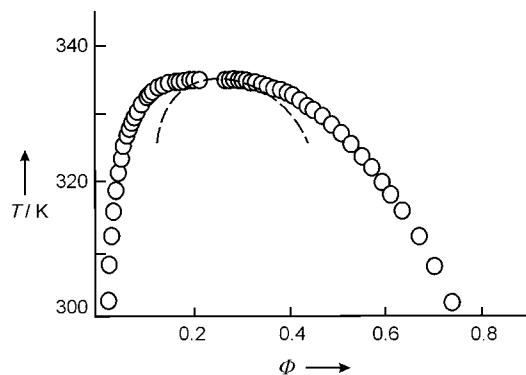


Abbildung 18. Experimentelle Flüssig-flüssig-Koexistenzkurve des Modellsystems Tetra-*n*-butylammoniumpikrat + *n*-Dodecanol,^[105] das nach dem Korrespondenzprinzip die Eigenschaften von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten wässriger Elektrolytlösungen bei hohen Temperaturen widerspiegelt. Die experimentellen Punkte liegen im asymptotischen Bereich praktisch auf einer kubischen Kurve. Die gestrichelte Linie zeigt den hypothetischen parabolischen Verlauf.

Aufgrund solcher Untersuchungen kann das Problem der asymptotischen kritischen Eigenschaften ionischer Fluide als im Wesentlichen gelöst angesehen werden, und zwar zugunsten eines asymptotischen Ising-artigen Verhaltens, wie es auch für Nichtelektrolyte beobachtet wird.^[96,105] Anwendungen betreffen jedoch gewöhnlich Zustandsbereiche weiter entfernt vom kritischen Punkt. In diesem Übergangsgebiet treten tatsächlich interessante Unterschiede zwischen ionischen und nichtionischen Fluiden auf. Insgesamt scheint der Übergang zu Mean-Field-Verhalten bei ionischen Fluiden sehr viel schneller vorstatten zu gehen als bei nichtionischen Fluiden.

4.4. Kontinuierliche Mischbarkeit bis zum geschmolzenen Salz

Wie im Falle von Nichtelektrolytgemischen besteht auch im Falle von Systemen aus Salz + Wasser ein beträchtliches Interesse an einer Charakterisierung der Eigenschaften über den gesamten Mischungsbereich bis zum geschmolzenen Salz. In der Praxis ist es unmöglich, mit Salzen wie NaCl solche Untersuchungen bei flüssigkeitsähnlichen Gesamtdichten durchzuführen. Bei der normalen Schmelztemperatur von NaCl von 1074 K wird bereits ein Druck von mehr als 1 GPa benötigt, um Wasser auf eine flüssigkeitsähnliche Dichte zu komprimieren. Zusätzlich wären Systeme solch hoher Temperatur und Dichte sehr korrosiv. Die Zustandsgleichung von NaCl wurde experimentell bis zu 823 K, 400 MPa und 25 Gew.-% NaCl untersucht.^[106] Für NaCl in Fluideinschlüssen liegen einige zusätzliche Daten bei höheren Temperaturen und Drücken vor.^[107]

Niedrig schmelzende organische Salze ermöglichen es, den Übergang von verdünnten Elektrolytlösungen zu geschmolzenen Salzen bei Normalbedingungen zu untersuchen. Jedoch sind die Eigenschaften dieser Systeme nicht typisch für das ionische Verhalten.^[99] Zudem ermöglicht in diesen Fällen die niedrige Kompressibilität keine substantiellen Dichtevariationen. Ein geeigneter Elektrolyt ist NaOH, das unter Normaldruck bei 594 K schmilzt. NaOH ist mit dichtem überkritischem Wasser vollständig mischbar, sodass für Untersuchungen ein weiter homogener Bereich zur Verfügung steht. Volumetrische Daten wurden bis zu 673 K und 400 MPa bestimmt.^[108] Anders als bei Lösungen unpolarer Stoffe sind die Exzessvolumina negativ, d.h., es tritt bei Vermischung eine starke Volumenkontraktion auf.

Die in Abbildung 12 gezeigten molaren Gibbschen Exzessenergien \bar{G}^E des Systems NaOH + H₂O sind negativ und weisen eine stark asymmetrische Konzentrationsabhängigkeit mit einem Minimum im wasserreichen Gebiet auf.^[108] Die daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten weichen bei allen Zusammensetzungen stark vom Wert 1 ab. Bei Modellierungen von chemischen und Phasengleichgewichten ist die Berücksichtigung von Aktivitätskorrekturen daher unerlässlich. Die Unterschiede zu den positiven Werten von \bar{G}^E bei Nichtelektrolyten sind bemerkenswert. Die negativen Werte deuten eine Dominanz von Beiträgen der Ionenhydratation über Beiträge anderer Wechselwirkungen an. Detailliertere Interpretationen sind schwierig, da geschmolzenes NaOH mit niedriger Kompressibilität mit hoch komprimierbarem überkritischem Wasser vermischt wird.

4.5. Elektrische Eigenschaften

Seit den ersten Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeiten überkritischer Lösungen von KCl, HCl und KOH bis zu 1273 K und 1 GPa^[109] ist dieses Gebiet von stetigem Interesse geblieben.^[110] Leitfähigkeitsuntersuchungen beschäftigen sich jedoch fast ausschließlich mit verdünnten Lösungen bei typischen Salzkonzentrationen von $c \approx 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ (bezogen auf 298 K). Dies entspricht Stoffmengenanteilen des Salzes, die kleiner als 2×10^{-4} sind. Abbildung 19 stellt schematisch das Verhalten der molaren Leitfähigkeit Λ in verdünnten Lösungen von Alkalimetall-

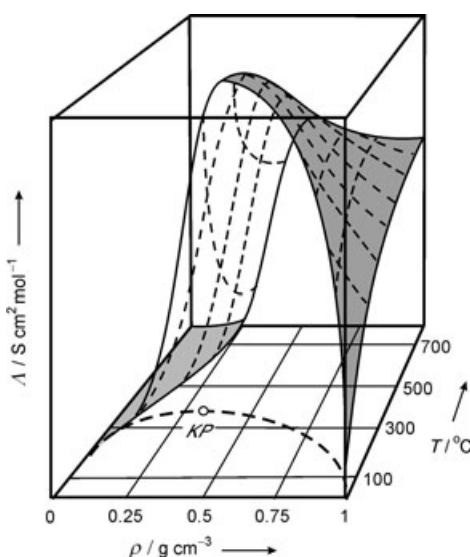


Abbildung 19. Schematische Darstellung der molaren elektrischen Leitfähigkeit Λ von Alkalimetallhalogeniden, starken Säuren und Basen als Funktion der Dichte des Wassers und der Temperatur bei einem konstanten Stoffmengenanteil von ca. 2×10^{-5} des Salzes, der bei Normalbedingungen einer molaren Konzentration von $c=1 \text{ mmol L}^{-1}$ entspricht. Das Maximum liegt typischerweise bei Werten von 1000 bis $1500 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Auf der Grundfläche des Würfels sind die Flüssig-Gas-Koexistenzkurve des Wassers und der kritische Punkt KP gezeigt.

salzen, starken Säuren und Hydroxiden als Funktion der Temperatur und des Drucks dar. Bei niedrigen Dichten des Wassers ist Λ verschwindend klein, da neutrale Ionenpaare vorliegen. Bei Dichten über 0.2 g cm^{-3} beginnt Λ bis zu einem Maximum bei 0.6 g cm^{-3} anzusteigen, an dem die dielektrische Konstante hoch genug ist, um das Dissoziationsgleichgewicht fast vollständig in Richtung der freien Ionen zu verschieben. Die Abnahme von Λ bei noch höheren Dichten ist auf eine Zunahme der Viskosität zurückzuführen. Die maximale Leitfähigkeit liegt um eine Größenordnung über denjenigen bei Normalbedingungen. Der bekannte Grotthus-Mechanismus für den schnellen H^+ - und OH^- -Transport über Wasserstoffbrücken ist bei hohen Temperaturen von geringerer Bedeutung.

Für NaOH wurden Leitfähigkeitsmessungen bis zum reinen geschmolzenen Elektrolyten durchgeführt.^[111] Abbildung 20 zeigt eine Isotherme der molaren Leitfähigkeit bei 623 K und flüssigkeitsähnlicher Gesamtdichte in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil von NaOH. Wasser der vorgegebenen Dichte hat eine vergleichsweise hohe dielektrische Konstante, und der Anfangsbereich der Isothermen zeigt die typische hohe Leitfähigkeit dissoziierter Elektrolyte, die mit zunehmender Salzkonzentration stark abnimmt. Bei Salzgehalten über 20 Mol-% hat der graduelle Ersatz von Wasser durch NaOH nur noch einen begrenzten Einfluss, und das Leitfähigkeitsverhalten ähnelt bereits demjenigen geschmolzener Salze. Leitfähigkeitsgleichungen für Elektrolytlösungen können dieses Verhalten nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich angemessen beschreiben. Einige bekannte Ausdrücke, die auf dem Produkt aus Leitfähigkeit und Viskosität $\Lambda\eta$ beruhen („Walden-Produkt“), erweisen sich ebenfalls als unzureichend.

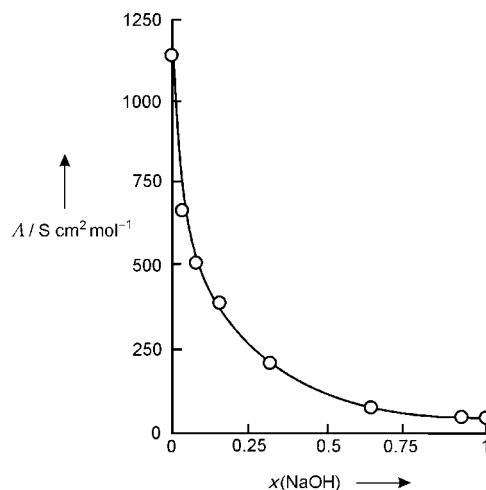


Abbildung 20. Isotherme der molaren elektrischen Leitfähigkeit Λ des Systems $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ bei 623 K und einer molaren Gesamtkonzentration von 50 mol L^{-1} der Komponenten als Funktion des Stoffmengenanteils von NaOH.^[111]

Wird die Wasserdichte verringert, nimmt die Assoziation zu Ionenpaaren zu. Die elektrische Leitfähigkeit enthält jedoch keine Information über die Konfiguration der Ionenpaare. In günstigen Fällen kann z.B. die Raman-Spektroskopie solche Informationen liefern, da intramolekulare Schwingungen in molekularen Ionen wie NO_3^- durch Kontakte mit anderen Ionen und Änderungen in der Hydratstruktur beeinflusst werden.^[112] MD-Simulationen können ebenfalls zum Verständnis von Ionengleichgewichten beitragen.^[27] Insgesamt wird ein weiter Bereich möglicher Konfigurationen von Kontaktionenpaaren bis zu lösungsmittelgetrennten Ionenpaaren gefunden, jedoch bilden sich bei niedrigen Dielektrizitätskonstanten bevorzugt Kontaktionenpaare. Wiederum liefern Untersuchungen an nichtwässrigen Elektrolytlösungen unter Normalbedingungen wertvolle Hinweise über die in überkritischem Wasser zu erwartenden Phänomene.^[97]

Die hohe elektrische Leitfähigkeit ermöglicht die Elektrolyse überkritischer wässriger Lösungen unter Erzeugung von H_2 und O_2 . Eine solche Elektrolyse könnte u.a. für die In-situ-Erzeugung von Sauerstoff für Oxidationsprozesse dienen. In überkritischen Lösungen von NaOH wurden Experimente bis zu 400 MPa und 803 K durchgeführt.^[113] Abbildung 21 zeigt einige mit Goldelektroden gemessene Strom-Spannungs-Kurven.

Bei 298 K zeigen die Strom-Spannungs-Kurven einen Übergang von geringen Stromdichten unterhalb der Zersetzungsspannung zu stark ansteigenden Stromdichten oberhalb der Zersetzungsspannung. Im Gleichgewicht beträgt die Zersetzungsspannung $E^\circ = 1.23 \text{ V}$ bei 298 K und 0.1 MPa, jedoch treten Überspannungen auf. Mit steigender Temperatur nehmen die Zersetzungsspannung und Überspannungen ab. Bei hohen Temperaturen nehmen die Potentialkurven beinahe eine lineare Form an, Überspannungen verschwinden und die Stromdichten werden sehr groß. Hohe Temperaturen reduzieren den Einfluss von Aktivierungsbarrieren, beschleunigen Transportprozesse und reduzieren die Ionenadsorption an den Elektroden. Als Folge verhalten sich die

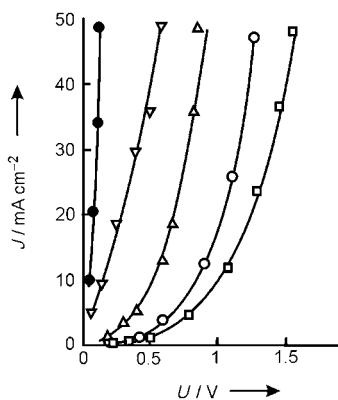


Abbildung 21. Elektrische Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung U für eine wässrige Lösung von NaOH der molaren Konzentration $c=1 \text{ mol L}^{-1}$ (bezogen auf Normalbedingungen) bei 673 K (●), 573 K (▽), 473 K (△), 373 K (○) und 293 K (□).^[113] Die Daten beziehen sich auf Goldelektroden mit einem Oberflächenverhältnis von ungefähr 1:100 zwischen Kathode und Anode. Alle Daten beziehen sich auf einen Druck von 400 MPa.

Elektroden bei Temperaturen über 673 K beinahe unpolarisierbar. Die bei Zellspannungen von 2 V bei hohen Drücken beobachteten Stromdichten von bis zu 35 A cm^{-2} liegen um zwei Größenordnungen über denjenigen technischer Elektrolysatoren.

4.6. Übergangsmetallkomplexe

Die Kenntnis der in Lösungen von Übergangsmetallionen vorliegenden Spezies und ihrer Stabilitätsgebiete ist u.a. zur Beurteilung der Rolle von Schwermetallkomplexen bei Anwendungen von SCWO-Technologien und in der Metallurgie sowie zum Verständnis von Korrosionsvorgängen bei hohen Temperaturen erforderlich. Als Methoden zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten stehen vor allem die Spektroskopie im sichtbaren (Vis) und ultravioletten (UV) Bereich zur Verfügung. Beispielsweise führen Hexaquakomplexe von Co^{2+} in wässrigen Lösungen von CoCl_2 zu rosafarbenen Lösungen. Bei 573 K und einem mäßigen Druck von 35 MPa tritt jedoch bereits die blaue Farbe tetraedrischer Komplexe auf.^[114] Ähnliche Änderungen der Koordinationszahlen wurden für andere Übergangsmetallionen sowohl in spektroskopischen Experimenten^[112, 114] als auch durch Röntgenfeinstruktur(XAFS)-Untersuchungen^[115] nachgewiesen. Solche Änderungen der Koordinationszahlen sind höchst interessant, da ungesättigte Metallzentren organische Moleküle binden und zur Zersetzung dieser Moleküle in überkritischem Wasser führen können. Es ist noch offen, ob Hochtemperaturkatalysatoren für derartige Prozesse von praktischem Nutzen entwickelt werden können.

4.7. Zustandsgleichungen

Die Thermodynamik wässriger Elektrolytlösungen bei Normalbedingungen ist hoch entwickelt, und die Theorien

sind in der statistischen Mechanik gut verankert. Praktisch alle Theorien bauen auf den von Debye und Hückel entwickelten Ideen zur Beschreibung von verdünnten Elektrolytlösungen auf, die u.a. in ihrem berühmten Grenzgesetz für den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten resultieren.^[104] Theorien für konzentrierte Lösungen sind gewöhnlich Erweiterungen der Debye-Hückel-Theorie. Vor allem eine von Pitzer und Mitarbeitern seit 1973 in zahlreichen Arbeiten entwickelte semiempirische Theorie^[116, 117] wird heute vielfach angewendet. Pitzers Theorie kombiniert einen Debye-Hückel-Ansatz mit einer Virialentwicklung, die den spezifischen Wechselwirkungen Rechnung trägt.

Weder Pitzers Modell noch eine Reihe anderer Ansätze sind auf die Beschreibung überkritischer wässriger Systeme erweiterbar. Einige wesentliche Probleme bei Anwendungen sind nur technischer Natur und können durch geeignete Umformulierung der Theorie gelöst werden.^[118] Eine grundätzliche Schwierigkeit besteht jedoch in dem von Debye und Hückel eingeführten Referenzsystem, dem freie Ionen im dielektrischen Kontinuum des Lösungsmittels zugrunde liegen. Ein auf freien Ionen basierendes Referenzsystem ist für die Beschreibung von Zuständen, in denen die meisten Ionen als Paare vorliegen, wenig geeignet. Anderko und Pitzer^[119] haben daher einen anderen Weg beschritten und einen Referenzzustand eingeführt, der dipolare harte Kugeln als Modelle für Ionenpaare betrachtet. Dieses Konzept wurde erfolgreich eingesetzt, um Phasengleichgewichte und P, V, T -Verhalten überkritischer binärer und ternärer Systeme zu modellieren.^[119, 120] Eine Zustandsgleichung, die den gesamten Bereich von Normalbedingungen bis zu überkritischen Bedingungen umspannt, erfordert eine Verknüpfung dieses Ansatzes mit Beschreibungen auf der Grundlage der Debye-Hückel-Theorie. Ein solcher globaler Ansatz ist bisher noch nicht erhältlich.

5. Zusammenfassung

Es soll hier nochmals herausgestellt werden, dass dichtes überkritisches Wasser ein Medium ist, das eine ungewöhnliche Vielfalt interessanter Phänomene zeigt. Druckänderungen können eingesetzt werden, um kontinuierliche Änderungen der thermophysikalischen Eigenschaften zu erzeugen, die in Übergängen von gasähnlichen zu flüssigkeitsähnlichen Zuständen resultieren. Mit plausiblen Extrapolationen reichen die existierenden Daten aus, um eine genaue Zustandsgleichung bis zu 1273 K und 1 GPa zu formulieren. Aus Stoßwellenexperimenten gibt es sogar Informationen über Eigenschaften des Wassers bei einigen tausend Kelvin und Drücken bis zu beinahe 200 GPa.

Es ist natürlich ein unerlässliches Ziel, diese Eigenschaften auf der Grundlage zwischenmolekularer Wechselwirkungen zu verstehen. In dieser Hinsicht eröffnet vor allem die Verfügbarkeit von Hochleistungsrechnern neue Möglichkeiten. Obwohl Simulationen heute noch nicht mit der für praktische Anwendungen nötigen Genauigkeit durchführbar sind, liefern sie wesentliche Informationen über den molekularen Ursprung der verschiedenen Phänomene. Dabei spielt ein Verständnis der Fluidstruktur des Wassers und der

zugrunde liegenden Wasserstoffbrücken eine zentrale Rolle. Es ist heute durch zahlreiche Experimente und Simulationen bestätigt, dass bei flüssigkeitsähnlichen Dichten Wasserstoffbrücken selbst bei Temperaturen weit oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers erhalten bleiben.

Die Abhängigkeit der thermophysikalischen Eigenschaften des Wassers von Druck und Temperatur hat drastische Auswirkungen auf das Lösungsmittelverhalten. Bei hohen Temperaturen verliert Wasser seine hohe Selektivität für ionische und polare Stoffe. In einigen Temperatur- und Druckbereichen wird Wasser auch mit unpolaren Stoffen gut mischbar. Typischerweise sind bei 673 K alle anorganischen Gase und einfachen organischen Verbindungen bei Drücken bis zu einigen hundert MPa mit Wasser vollständig mischbar (falls sie nicht zersetzt werden). Bei hohen Wasserdichten sind auch einige Salze gut löslich. Dies bietet Möglichkeiten zur Erzeugung homogener wässriger Lösungen mit hohen Konzentrationen von Stoffen stark unterschiedlicher Polarität. Dieses außergewöhnliche Lösungsverhalten ist bei Normalbedingungen nicht möglich und bildet die konzeptionelle Grundlage innovativer Technologien wie des SCWO-Prozesses. Andere chemische Anwendungen sind vorhersehbar.

Da man sich in vielen Fällen in der Nähe von kritischen Punkten befindet, verbleibt die Herausforderung, das nicht-klassische kritische Verhalten in Theorien und Datenkorrelationen einzubetten. Es ist heute allgemein anerkannt, dass solche Anomalien nicht auf die unmittelbare Nachbarschaft des kritischen Punkts beschränkt sind, sondern sich in einigen Fällen auf weit entfernte Zustände auswirken. In dieser Hinsicht sind viele Zustandsgleichungen unzureichend. Im günstigsten Fall werden die Anomalien durch die Parameter klassischer Modelle implizit berücksichtigt. Im schlimmsten Fall resultieren grob falsche Vorhersagen. Während das asymptotische Skalenverhalten in der Nähe kritischer Punkte heute gut verstanden ist, bleibt der Übergangsbereich zu klassischem Verhalten weiter entfernt vom kritischen Punkt schwierig zu verstehen. Es verbleibt die Aufgabe, dieses Wechselspiel von universellem Verhalten einerseits und molekularen Wechselwirkungen andererseits im Einzelnen aufzuklären.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Coulomb-Wechselwirkungen in ionischen Systemen sehr viel stärker und von längerer Reichweite sind als Van-der-Waals-Wechselwirkungen in Nichteletrolytsystemen. Dies führt zu wesentlichen Unterschieden im Phasenverhalten, die vor allem durch die hohen kritischen Temperaturen und Drücke und hohen Schmelzpunkte der Salze bedingt sind. Während in überkritischen Lösungen unpolarer Stoffe meist nur Fluidphasengleichgewichte auftreten, spielen in überkritischen Elektrolytlösungen Fest-Fluid-Gleichgewichte eine bestimmende Rolle. Dies hat wichtige Auswirkungen für technische Anwendungen, da Salzabscheidungen in Reaktoren wesentlich schwieriger zu handhaben sind als Fluidphasenkoexistenz. Spekulationen, dass die langreichweitige Natur der Coulomb-Wechselwirkung sogar die Universalität des kritischen Verhaltens brechen könnte, wurden durch neuere Experimente jedoch nicht bestätigt.

Da die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung wesentlich von ihrer Abschirmung durch die dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt, können sehr unterschiedliche Ionenkonfigurationen auftreten, die von vollständiger Ionendissoziation bis zu vollständiger Assoziation zu Ionenpaaren reichen. Solche Gleichgewichte erschweren die Formulierung von Zustandsgleichungen für überkritische Elektrolytlösungen. Bei vielen Übergangsmetallionen muss zusätzlich spezifischen Komplexbildungen Rechnung getragen werden. Eine Druckvariation kann in diesen Fällen zu interessanten Änderungen der Koordinationszahl führen, die im Hinblick auf katalytische Anwendungen noch im Einzelnen zu erforschen sind. Schließlich sei noch einmal die wichtige Rolle vieler derartiger Prozesse bei geochemischen Problemen hervorgehoben.

Eingegangen am 19. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 13. April 2005

- [1] a) *Steam, Water and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry* (Hrsg.: P. R. Tremaine, P. G. Hill, D. Irish, P. V. Balakrishnan), NRC, Ottawa, **2000**; b) *Supercritical Fluids, Fundamentals and Applications* (Hrsg.: E. Kiran, P. G. Debenedetti, C. J. Peters) (*NATO Sci. Ser. Ser. E* **2000**, 366); c) *Supercritical Fluid Technology* (Hrsg.: T. J. Bruno, J. F. Ely), CRC, Boca Raton, **1991**.
- [2] a) E. U. Franck in Lit. [1a], S. 22–34; b) E. U. Franck in Lit. [1b], S. 307–322; c) E. U. Franck, *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19*, 225–242; d) E. U. Franck, H. Weingärtner in *Chemical Thermodynamics. A Chemistry for the 21th Century Monograph* (Hrsg.: T. Letcher), Blackwell, London, **1999**, S. 105–119.
- [3] R. Chau, C. Mitchell, R. W. Minich, W. J. Nellis, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1361–1365.
- [4] W. B. Holzapfel, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1966**, *70*, 1105–1112.
- [5] W. B. Holzapfel, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 712–715.
- [6] a) P. Loubeyre, R. LeToullc, E. Wolanin, M. Hanfma, D. Hauserman, *Nature* **1999**, *397*, 503–506; b) M. Benoit, A. H. Romero, D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 145501.
- [7] a) D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2998–3014; b) E. Savage, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 603–622.
- [8] a) W. Schilling, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1988**, *92*, 631–636; b) R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **1991**, *69*, 26–39.
- [9] T. Hirth, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1993**, *97*, 1091–1098.
- [10] G. M. Pohsner, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1994**, *98*, 1082–1090.
- [11] M. Sauer, F. Behrendt, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1993**, *97*, 900–908.
- [12] Siehe z.B. D. T. Rickard, F. E. Wickman, *Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and High Pressures*, Pergamon, Oxford, **1981**.
- [13] K. Tödheide, *Ber. Bunsen-Ges.* **1982**, *86*, 1005–1016.
- [14] B. Hubbard, *Science* **1997**, *275*, 1279–1280.
- [15] E. U. Franck, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 309–322.
- [16] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 387–535.
- [17] a) G. J. Piermarini, S. Bloch, *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 973–979; b) J. D. Barnett, S. Bloch, G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **1973**, *44*, 973, 1–9.

- [18] F. Datchi, P. Loubeyre, R. LeToullec, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 6535–6546.
- [19] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapour and Liquid States of Water in SI-Units*, US National Bureau of Standards, Gaithersburgh, **1984**.
- [20] C. W. Pistorius, M. C. Pistorius, J. P. Blakey, L. J. Admiraal, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 600–602.
- [21] C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, M. Parrinello, *Science* **1999**, *283*, 44–46.
- [22] C. W. Burnham, J. R. Holloway, N. F. Davies, *Am. J. Sci. A* **1969**, *276*, 70–95.
- [23] a) S. Maier, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1966**, *70*, 639–645; b) H. Köster, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1969**, *73*, 716–722.
- [24] G. A. Lyzenga, T. J. Ahrens, W. J. Nellis, A. J. Mitchell, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 6282–6286.
- [25] E. H. Abramson, J. M. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 1827–1835.
- [26] a) C. Withers, S. C. Kohn, R. A. Brooker, B. J. Wood, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 1051–1057; b) J. P. Brodholdt, B. J. Wood, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 2143–2148; c) D. J. Frost, B. J. Wood, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 3301–3309.
- [27] A. Chialvo, P. T. Cummings, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *109*, 115–205, zit. Lit.
- [28] Siehe z.B. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenhaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Eaglewood Cliffs, **1986**.
- [29] K. S. Pitzer, S. M. Stern, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3111–3116.
- [30] A. Harlow, G. Wiegand, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, *101*, 1461–1465.
- [31] E. U. Franck, G. Wiegand, R. Gerhardt, *J. Supercrit. Fluids* **1999**, *15*, 127–133.
- [32] M. A. Anisimov, J. V. Sengers in *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures* (Hrsg.: J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White), Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [33] a) M. E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, *70*, 653–681; b) „Scaling, Universality and Renormalization Group Theory“: M. E. Fisher, *Lect. Notes Phys.* **1983**, *186*, 1–119.
- [34] A. K. Wyczalkowska, Kh. S. Abdulkadirova, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4985–5002.
- [35] W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1981**, *10*, 295–304.
- [36] N. C. Holmes, W. J. Nellis, W. B. Graham, G. E. Walrafen, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2433–2436.
- [37] W. J. Nellis, D. C. Hamilton, N. C. Holmes, H. B. Radouski, F. H. Ree, A. C. Mitchell, M. Nicol, *Science* **1988**, *240*, 779–781.
- [38] K. H. Dudziak, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1966**, *70*, 1120–1128.
- [39] W. Lamb, G. A. Hoffman, J. J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6875–6880.
- [40] N. Matubayashi, N. Nakao, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4107–4115.
- [41] K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno, Y. Kajihara, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3026–3036.
- [42] F. J. Dietz, J. J. deGroot, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1981**, *85*, 1005–1009.
- [43] T. J. Butenhoff, M. G. E. Goemans, S. J. Buelow, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5982–5992.
- [44] a) K. Heger, M. Uematsu, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1980**, *84*, 758–762; b) R. Deul, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1991**, *95*, 847–853.
- [45] E. U. Franck, S. Rosenzweig, M. Christoforakos, *Ber. Bunsen-Ges.* **1990**, *94*, 199–203.
- [46] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 911–991.
- [47] M. Uematsu, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, *9*, 1291–1306.
- [48] D. P. Fernandez, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. Levelt Sengers, C. R. Williams, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 1125–1166.
- [49] Y. Marcus, *J. Mol. Liq.* **1999**, *81*, 101–113.
- [50] H. Weingärtner, *J. Mol. Liq.* **2002**, *98–99*, 293–301.
- [51] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3245–3248.
- [52] E. U. Franck, K. H. Roth, *Discuss. Faraday Soc.* **1967**, *43*, 108–114.
- [53] W. Kohl, H. A. Lindner, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1991**, *95*, 1586–1593.
- [54] a) N. Matubayashi, C. Wakai, M. Nakahara, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4309; b) N. Matubayashi, C. Wakai, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9133–9140; c) M. M. Hoffman, M. S. Conradi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3811–3817.
- [55] R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M. A. Ricci, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6210–6215.
- [56] a) A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3180–3184; b) K. Soper, F. Bruni, A. K. Ricci, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 247–254.
- [57] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808–1827.
- [58] P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Discuss. Faraday Soc.* **1970**, *49*, 87–97.
- [59] R. S. Rowlinson, F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, London, **1982**.
- [60] D. S. Tsiklis, L. R. Linhitis, N. P. Goryunova, *Zh. Fiz. Khim.* **1965**, *39*, 2978–2981.
- [61] W. L. Marshall, E. V. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2319–2323.
- [62] G. M. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 845–852.
- [63] a) R. Grzanna, G. M. Schneider, *Z. Phys. Chem.* **1996**, *192*, 41–47; b) H. Weingärtner, D. Klante, G. M. Schneider, *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 435–446.
- [64] M. L. Japas, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1985**, *89*, 1268–1275; M. L. Japas, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1985**, *89*, 793–800.
- [65] N. G. Sretenskaya, R. J. Sadus, E. U. Franck, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4274–4277.
- [66] T. M. Seward, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1981**, *85*, 2–7.
- [67] Y. S. Wei, R. J. Sadus, E. U. Franck, *Fluid Phase Equilib.* **1996**, *123*, 1–15.
- [68] M. Neichel, E. U. Franck, *J. Supercrit. Fluids* **1996**, *9*, 69–74.
- [69] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, *22*, 335–353.
- [70] A. E. Mather, E. U. Franck, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6–8.
- [71] Z. Alwani, G. M. Schneider, *Ber. Bunsen-Ges.* **1969**, *73*, 294–301.
- [72] J. M. H. Levelt Sengers in Lit. [1c], S. 1–56.
- [73] R. Kruse, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1982**, *86*, 1036–1038.
- [74] S. C. Greer, M. R. Moldover, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 233–265.
- [75] J. C. Rainwater in Lit. [1c], S. 58–162.
- [76] M. Christoforakos, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1986**, *90*, 780–789.
- [77] M. Heilig, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1989**, *93*, 898–905.
- [78] N. F. Carnahan, K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635–636.
- [79] Z. H. Duan, N. Möller, J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 1209–1216.
- [80] Z. H. Duan, N. Möller, J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 1069–1075.
- [81] S. Goldman, C. Joslin, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, *99*, 204–210.
- [82] M. Heilig, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1990**, *94*, 27–35.
- [83] E. U. Franck, M. Neichel, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [84] M. Gehrig, H. Lentz, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1986**, 90, 525–533.
- [85] T. Krader, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1987**, 91, 627–634.
- [86] Z. H. Duan, N. Møller, J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 671.
- [87] J. F. Kenney, V. A. Kutcherov, N. A. Bendeliani, V. A. Alekseev, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 10976–10981.
- [88] H. P. Scott, R. J. Hemley, H.-K. Mao, D. R. Herschbach, L. E. Fried, W. M. Howard, S. Bastea, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 14023–14026.
- [89] a) W. L. Marshall, *Chemistry* **1975**, 48, 6–12; b) V. M. Valyashko, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2271–2280.
- [90] J. L. Bischoff, K. S. Pitzer, *Am. J. Sci.* **1989**, 289, 217–248.
- [91] A. L. Knight, R. J. Bodnar, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, 53, 3–8.
- [92] K. G. Kravchuk, K. Tödheide, *Z. Phys. Chem.* **1996**, 193, 139–150.
- [93] H. Weingärtner, *Ber. Bunsen-Ges.* **1989**, 93, 1058–1065.
- [94] M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, J. W. Tester, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 29, 265–288.
- [95] C. H. Secoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3343–3345.
- [96] H. Weingärtner, W. Schröer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, 116, 1–66.
- [97] a) H. Weingärtner, W. Schröer, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 19–27; b) H. Weingärtner, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1733–1748; c) H. Weingärtner, W. Schröer in Lit. [1a], S. 320–327.
- [98] H. Weingärtner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [99] H. Weingärtner, T. Merkel, U. Maurer, J. P. Conzen, H. Glasbrenner, S. Käshammer, *Ber. Bunsen-Ges.* **1991**, 95, 1579–1586.
- [100] a) M. Fisher, *J. Stat. Phys.* **1994**, 75, 1–36; b) G. Stell, *J. Stat. Phys.* **1995**, 78, 197–338.
- [101] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13070–13077, zit. Lit.
- [102] F. Hensel, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, SA33–SA45.
- [103] F. Hensel, W. C. Pilgrim, *Contrib. Plasma Phys.* **2003**, 43, 206–210.
- [104] a) P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, 24, 185–206; b) R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, **1969**.
- [105] M. Kleemeier, S. Wiegand, W. Schröer, H. Weingärtner, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 3085–3099.
- [106] M. Gehrig, H. Lentz, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1983**, 87, 597–600.
- [107] R. J. Bodnar, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 873–880.
- [108] S. Kerschbaum, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, 99, 624–632.
- [109] E. U. Franck, *Z. Phys. Chem.* **1956**, 8, 92–106; E. U. Franck, *Z. Phys. Chem.* **1956**, 8, 107–126; E. U. Franck, *Z. Phys. Chem.* **1956**, 8, 192–206.
- [110] P. Ho, D. A. Palmer, M. S. Kruszkiewicz, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1260–1266, zit. Lit.
- [111] A. Eberz, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, 99, 1091–1103.
- [112] a) D. E. Irish, T. Jarv, *Appl. Spectrosc.* **1983**, 37, 50–55; b) P. D. Spohn, T. B. Brill, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6224–6231.
- [113] H. Boll, E. U. Franck, H. Weingärtner, *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 625–637.
- [114] H. D. Lüdemann, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, 71, 455–460; H. D. Lüdemann, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges.* **1968**, 72, 514–523.
- [115] M. M. Hoffmann, J. G. Darab, B. J. Palmer, J. L. Fulton, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8471–8482.
- [116] Siehe z.B.: K. S. Pitzer in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (Hrsg.: K. S. Pitzer), 2. Aufl., CRC, Boca Raton, **1991**, S. 75–153.
- [117] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 268–277.
- [118] J. M. H. Levelt Sengers, C. M. Everhart, G. Morrison, K. S. Pitzer, *Chem. Eng. Commun.* **1986**, 47, 317–328.
- [119] A. Anderko, K. S. Pitzer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 1657–1680.
- [120] Z. Duan, N. Møller, J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 2869–2882.
- [121] F. Hensel, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1156.